<36604809450014

<36604809450014

Bayer. Staatsbibliothek

Chem. Fresenius
407/(1

Anton von Dessauer
stud rer met.
Freiburg. 1886/87.

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN

ANALYSE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

00

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE

oder

die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für

ANFÄNGER UND GEÜBTERE

bearbeitet von

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

Geh. Hofrathe, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden und Professor der Chemie, Physik und Technologie am landwirthschaftlichen Institute daselbst.

Sechste stark vermehrte und verbesserte Auflage.

IN ZWEI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1875.

G. n. 4036

Alle Rechte vorbehalten.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

VORREDE ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Das Studium der Chemie hat in der neueren Zeit eine von der früherer Decennien wesentlich verschiedene Richtung angenommen. — Während man es sonst für ausreichend hielt, den Jüngern der Chemie bei dem Unterrichte die *Resultate* der Wissenschaft mitzutheilen, verwendet man jetzt die grösste Sorgfalt darauf, dieselben auch mit den *Methoden* vertraut zu machen, nach denen die Resultate gefunden wurden, und mittelst welcher man neue zu gewinnen vermag.

Diesem Umstande verdanken die für den praktischen Unterricht bestimmten Laboratorien ihr Entstehen, und ihr Emporblühen beweist die Richtigkeit des Princips.

Seit man dasselbe beim Unterrichte aufstellte, seit die Schüler der Chemie nicht nur in den Hörsälen, sondern auch in den Laboratorien gebildet werden, fing die Chemie an, die Bedeutung für das Leben zu gewinnen, welche ihr zukommen muss; denn das Wissen allein war ein todtes Capital, sobald sich aber die Kenntniss hinzugesellte, wie man es anwendet und nutzbar macht, gewann es Leben und Bewegung und trug reiche und herrliche Früchte.

Das Studium der praktischen Chemie umfasst vornehmlich drei Gebiete:

Die *qualitative Analyse*, die *quantitative Analyse* und die *Darstellung chemischer Präparate*.

Alle chemischen Arbeiten, grosse wie kleine, sind zusammengesetzt aus einzelnen Arbeiten, welche einem dieser Gebiete angehören.

Es konnte nun nicht fehlen, dass mit dem veränderten Gesichtspunkte auch die Methoden des Unterrichts in der praktischen

Chemie sich ändern mussten; denn während früher ein Lehrer einen oder zwei Schüler hatte, die er unter seinen Augen operiren oder an seinen eigenen Arbeiten Theil nehmen liess, handelt es sich jetzt darum, dass ein Lehrer viele Schüler überwacht, und dass diese bei dem Unterrichte Vieles und Viel mit möglichst geringem Zeitaufwande erlernen. — Dieser Zweck wird aber am sichersten erreicht, wenn man die Erlernung in Bezug auf Reihenfolge und Auswahl des Einzelnen nicht dem Zufalle überlässt, sondern den Unterricht im Allgemeinen wie im Besonderen nach systematischem Plane anordnet. So macht man jetzt beim praktischen Unterrichte fast überall mit der qualitativen Analyse den Anfang und lässt dann Präparatendarstellung und quantitative Analyse folgen, — so lässt man in der qualitativen Analyse nicht, wie früher, von vornherein unbekannte Verbindungen untersuchen, sondern von dem Lehrer selbst gemischte oder demselben in Bezug auf ihre Bestandtheile aufs Genaueste bekannte, und zwar erst einfache, dann zusammengesetztere bis zu den schwierigsten in consequenter Reihenfolge.

Um den Unterricht wie die Selbstbelehrung in der chemischen Analyse im eben erwähnten Sinne zu erleichtern, schrieb ich meine „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse“. Die gute Aufnahme, welche derselben geworden ist, schien mir zu beweisen, dass ich meinen Zweck nicht ganz verfehlt habe. — In gleicher Absicht lege ich jetzt dem Publicum eine „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“ vor. — Dieselbe reiht sich ihrem ganzen Plane nach der erstgenannten Schrift (mit deren dritter Auflage sie in Betracht äusserer Ausstattung ganz übereinstimmt) als zweiter Theil an, so dass beide zusammen eine vollständige Anleitung zur einfacheren chemischen Analyse enthalten. Eben so gut aber kann sie auch als für sich verständliches, selbstständiges Ganzes gelten, wenn man davon absieht, dass zur Vermeidung von Wiederholungen bei den Capiteln über Operationen und Reagentien das darüber in der „qualitativen Analyse“ Gesagte hier als bekannt vorausgesetzt wurde.

Bei der Ausarbeitung der vorliegenden Schrift hatte ich einerseits im Auge, sie zu einem geeigneten Leitfaden beim praktischen Unterrichte in den chemischen Laboratorien zu machen, andererseits aber sollte sie auch denjenigen jungen Chemikern, welche (wie z. B. ein grosser Theil der Pharmaceuten) auf Selbstbelehrung angewiesen

sind, ein treuer Führer und Rathgeber bei ihren Arbeiten sein und ihnen den Mangel des Lehrers so viel als möglich ersetzen.

Um meine doppelte Absicht zu erreichen, musste Manches, namentlich die Lehre von den Operationen, mit einer Ausführlichkeit behandelt werden, welche vielleicht nicht nothwendig gewesen wäre, wenn ich nur den ersten Zweck im Auge gehabt hätte. — Im Allgemeinen blieb ich den Grundsätzen getreu, welche ich bei meiner „Anleitung zur qualitativen Analyse“ einhielt, d. h. ich strebte danach, das Wichtigere von dem minder Wichtigen zu sondern und durch Consequenz, klare Darstellung und passende theoretische Erläuterung die Uebersicht über das ganze Gebiet, wie das Verständniss des Einzelnen nach Möglichkeit zu erleichtern. Um aber das Werkchen nicht nur in Hinsicht auf Methodik und Darstellung, sondern auch in Betreff seines reellen und praktischen Werthes möglichst auszuzeichnen, war ich genöthigt, eine grosse Anzahl eigener Experimentaluntersuchungen zu machen, denn ich fand häufiger, als ich geglaubt hatte, dass die in den Büchern niedergelegten Angaben mit der Wahrheit im Widerspruche waren. Alle einzelnen Methoden selbst experimentell zu prüfen, war mir natürlich unmöglich, getrost und zuversichtlich aber darf ich sagen, dass ich bei weitem die meisten Angaben nach eigener Erfahrung machte.

Bei der Anordnung bin ich einem neuen, in dem Buche selbst motivirten Plane gefolgt. Derselbe ist so natürlich und einfach, und der Zusammenhang unter den einzelnen Theilen so leicht verständlich, dass ich es für unnöthig erachte, hier noch besonders darauf einzugehen.

Was die in dem Buche angenommenen Aequivalentzahlen betrifft, so habe ich mit grösster Sorgfalt danach gestrebt, bei den mit abweichendem Resultat bestimmten eine möglichst gute Wahl zu treffen. Es war ferner nothwendig, sehr viele aus den ursprünglichen Versuchen neu zu berechnen, z. B. die des Magnesiums, Mangans, Phosphors, Nickels, Kobalts, Golds, Platins, Fluors, Arsens und vieler anderen, weil inzwischen die Aequivalente der Körper berichtigt worden sind, die bei jenen Bestimmungen zu Hülfe genommen wurden, namentlich die des Schwefels, Chlors, Quecksilbers etc. — Ich habe zu meiner Rechtfertigung in der Tabelle I. die Gewährsmänner der angenommenen Zahlen genannt und im Anhang die von mir ausgeführten Rechnungen beigefügt.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass sämmtliche Tabellen neu berechnet werden mussten. Ich kann die Versicherung geben, dass jede Zahl doppelt berechnet worden und auf die Correctur die grösste Sorgfalt verwendet worden ist.

Und somit übergebe ich mein Buch. Möge es dazu beitragen, die für alles tiefere und gründlichere Eindringen in die Chemie so unentbehrliche quantitative Analyse zum Gemeingut eines grösseren Publicums zu machen, möge es namentlich auch den Pharmaceuten, Technikern und Landwirthen, für welche ich das Buch vornehmlich bestimmt habe, die Schwierigkeiten überwinden helfen, welche sich gleich beim Eingange in das für sie so wichtige Gebiet wirklich und scheinbar entgegenstellen, und möge es somit für die Chemie überhaupt den Nutzen stiften, den zu erreichen ich redlich bestrebt war.

Wiesbaden, im Januar 1846.

VORREDE ZUR SECHSTEN AUFLAGE.

Es sind dreissig Jahre verflossen, seit ich die erste Auflage meiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse schrieb, ein langer Zeitraum im kurzen Menschenleben wie in der Geschichte der sich so rasch entwickelnden Chemie.

Fing dieselbe damals an, ihren befruchtenden Einfluss auf andere Wissenschaften wie auf die mannigfaltigsten Zweige des praktischen Lebens geltend zu machen, so kann man heute sagen, dass sich dieser Einfluss in den drei verflossenen Decennien nicht bloss ausserordentlich gesteigert, sondern dass derselbe viele Gebiete der Heilkunde, Landwirthschaft und Industrie ganz umgestaltet und auch in Handel und Verkehr sich überall geltend gemacht hat. Als Maassstab für die Grösse der Steigerung kann man die sehr ver-

mehrten und an Umfang ausserordentlich vergrösserten Unterrichtslaboratorien und die in hohem Maasse gestiegene Menge derer betrachten, welche Chemie als Haupt- oder Hülfsfach studiren.

Die analytische Chemie ist in ihrer Entwickelung hinter anderen Theilen der Wissenschaft nicht zurückgeblieben, und der Einfluss ihrer in Genauigkeit, Sicherheit und Kürze der Ausführung verbesserten Methoden macht sich in der Wissenschaft wie im praktischen Leben nach allen Richtungen hin geltend.

Da nun meine Anleitung zur quantitativen Analyse, ebenso wie die zur qualitativen Analyse, mit der Entwickelung der analytischen Chemie in naher Beziehung steht, denn die vielen Auflagen der beiden Bücher in deutscher und anderen Sprachen geben Zeugniss von dem Vertrauen, welches sie sich erworben haben, so trat an mich bei der Bearbeitung der vorliegenden sechsten Auflage der quantitativen Analyse die ernste Aufgabe heran, dem Vertrauen, welches man meinen Anleitungen geschenkt und bewahrt hat, auch nach dem Maasse meiner Kraft zu entsprechen.

Ich habe daher den Plan, welcher den ersten fünf Auflagen zu Grunde liegt, die Art der Darstellung, die Nomenclatur und Formelschreibung einer gewissenhaften Prüfung unterworfen und bin dabei zu der Ueberzeugung gelangt, dass das Buch, welches nicht nur den Zwecken der Unterrichtslaboratorien, sondern auch denen der Hüttenwerke, Fabriken, Versuchsstationen, Apotheken etc. dienen soll, an Brauchbarkeit verlieren würde, wenn ich die als bewährt erkannten Grundlagen verlassen hätte. Wohl muss das Bessere das Gute immer verdrängen, — aber bevor Neues als wirklich Besseres sich dauernd erwiesen und feste Gestalt gewonnen hat, kann man es in einem zu allgemeinem Gebrauche bestimmten Buche nicht an die Stelle des bewährten Früheren treten lassen. Ich halte es für ganz entsprechend, wenn in wissenschaftlichen Abhandlungen jeder Forscher seine theoretischen Anschauungen in Formeln und Ausdruck nach seinem Ermessen zur Geltung bringt, aber nicht für vortheilhaft, wenn fast in jedem auch für den Anfänger bestimmten Buche eine andere Nomenclatur nnd Formelschreibung sich findet, weil dadurch naturgemäss bei jungen Chemikern Unsicherheit und Unklarheit in Anschauung und Wissen in bedauerlicher Weise gefördert wird.

Und nun noch — da ich die Vorrede zur zweiten bis fünften

Auflage nicht wieder abdrucken lassen möchte — wenige Worte über die Geschichte des Buches und die Art der Bearbeitung der neuen Auflage.

Der ersten Auflage, welche im Januar 1846 erschien, folgte unmittelbar die fast unveränderte zweite im November desselben Jahres. Der Zeitraum zwischen der zweiten und dritten Auflage, welche im October 1853 vollendet wurde, war ein für die analytische Chemie wichtiger; es fielen in denselben namentlich die zahlreichen und bedeutenden Arbeiten von H. Rose, welche derselbe zum Zwecke der Herausgabe seines classischen Werkes: „Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie" angestellt hat, und der grosse Aufschwung der Maassanalyse. Trug die dritte Auflage einerseits diesen Fortschritten der Wissenschaft Rechnung, so erhielt dieselbe andererseits eine bedeutende Erweiterung, namentlich auch des speciellen Theiles, durch Hinzufügung genau dargelegter Verfahrungsweisen zur Analyse solcher Mineralien und technischen Producte, welche besonders häufig Gegenstand chemischer Untersuchung werden, sowie zur Analyse der Düngerarten. Es geschah dies, um auch dem practischen Bedürfnisse der Fabrikanten, der Berg- und Hüttenleute, sowie der Landwirthe nach Möglichkeit zu genügen.

In den Zeitraum zwischen der dritten und vierten Auflage, welche im October 1857 vollendet wurde, fällt das Erscheinen des wichtigen und vieles Neue bringenden Lehrbuches der chemisch-analytischen Titrirmethode von Fr. Mohr und das treffliche Werkchen Bunsen's über gasometrische Methoden. Das durch ersteres neu angeregte Streben auf maassanalytischem Gebiete brachte neben guten auch nicht wenige taube Früchte hervor, so dass bei Bearbeitung der vierten Auflage eine Sichtung des massenhaften Materials eine Hauptaufgabe sein musste. Es liess sich nicht vermeiden, dass dabei die Grenzen einer blossen Anleitung zur Analyse etwas überschritten werden mussten und das Buch hier und da den Charakter eines Lehrbuches annahm; denn indem ich auch die weniger brauchbaren, ja oft geradezu schlechten Methoden zusammenstellte und beurtheilte, versuchte ich die meist kurz und einladend erscheinenden Irrwege zu zeigen und vermeiden zu lehren, auf welche Andere gerathen waren.

Die fünfte Auflage war eine in allen Theilen ergänzte und zum Theil ganz neu bearbeitete. Ich vollendete sie im September 1864,

also zwei Jahre nach Begründung meiner „Zeitschrift für analytische Chemie“, die zur Zusammenfassung und Sichtung des in ausserordentlicher Weise sich steigernden Materials geradezu eine Nothwendigkeit geworden war.

Obgleich ich nun in den Jahrgängen der Zeitschrift das Material in leichter zu überschauender Form vor mir hatte, so verzögerte sich doch die gegenwärtige sechste Auflage länger als mir lieb war, theils in Folge des stets wachsenden Umfanges der Aufgabe, theils in Folge des Umstandes, dass meine Zeit und Kraft anderweitig allzusehr in Anspruch genommen war.

Die neue Auflage ist wieder eine unter Benutzung aller Fortschritte auf dem Gebiete der analytischen Chemie und meiner zahlreichen eigenen Arbeiten und Erfahrungen ganz neu bearbeitete und wesentlich vermehrte, namentlich habe ich, um vielfachen Wünschen zu begegnen, den speciellen Theil abermals erweitert. Da hierdurch das Buch erheblich stärker werden musste, so habe ich vorgezogen, es in zwei Bände zu theilen, welche getrennt gebunden und somit bequemer benutzt werden können, als ein all zu starker Band.

Der Feststellung der Aequivalentzahlen habe ich wieder die grösste Sorgfalt zugewendet. Man wird finden, dass viele Elemente bald um ein Geringes, bald erheblicher veränderte Zahlenwerthe erhalten haben. Es war dies namentlich die Folge der zwischen dem Erscheinen der fünften und sechsten Auflage zum Abschluss gekommenen classischen Untersuchungen von Stas. Bei der ausserordentlichen Genauigkeit, mit welcher dadurch die Aequivalente vieler Elemente festgestellt worden sind, erschien es mir unstatthaft, an den Zahlen Abänderungen vorzunehmen und etwa das Aequivalent des Stickstoffs zu 14 anstatt zu 14,04, — das des Lithiums zu 7 anstatt 7,02 anzunehmen etc. Das Einzige, wozu ich mich berechtigt hielt, war eine Abrundung der Decimalen auf zwei Stellen, weil die dritte ohnehin nicht als sicher zu betrachten und das Rechnen mit zu grossen Zahlen allzu unbequem ist.

Wiesbaden, im Februar 1875.

Dr. R. Fresenius.

also zwei Jahre nach Begründung meiner „Zeitschrift für analytische Chemie", die zur Zusammenfassung und Sichtung des in ausserordentlicher Weise sich steigernden Materials geradezu eine Nothwendigkeit geworden war.

Obgleich ich nun in den Jahrgängen der Zeitschrift das Material in leichter zu übersehender Form vor mir hatte, so verzögerte sich doch die gegenwärtige sechste Auflage länger als mir lieb war, theils in Folge des stets wachsenden Umfanges der Aufgabe, theils in Folge des Umstandes, dass meine Zeit und Kraft anderweitig allzusehr in Anspruch genommen war.

Die neue Auflage ist wieder eine unter Benutzung aller Fortschritte auf dem Gebiete der analytischen Chemie und meiner zahlreichen eigenen Arbeiten und Erfahrungen ganz neu bearbeitete und wesentlich vermehrte, namentlich habe ich, um vielfachen Wünschen zu begegnen, den speciellen Theil abermals erweitert. Da hierdurch das Buch erheblich stärker werden musste, so habe ich es vorgezogen, es in zwei Bände zu theilen, welche getrennt gebunden und somit bequemer benutzt werden können, als ein allzu starker Band.

Der Feststellung der Aequivalentzahlen habe ich wieder die grösste Sorgfalt zugewendet. Man wird finden, dass viele Elemente bald um ein Geringes, bald erheblicher veränderte Zahlenwerthe erhalten haben. Es war dies namentlich die Folge der zwischen dem Erscheinen der fünften und sechsten Auflage zum Abschluss gekommenen classischen Untersuchungen von Stas. Bei der ausserordentlichen Genauigkeit, mit welcher dadurch die Aequivalente vieler Elemente festgestellt worden sind, erschien es mir unstatthaft, an den Zahlen Abänderungen vorzunehmen und etwa das Aequivalent des Stickstoffs zu 14 anstatt zu 14,04, — das des Lithiums zu 7 anstatt 7,02 anzunehmen etc. Das Einzige, wozu ich mich berechtigt hielt, war eine Abrundung der Decimalen auf zwei Stellen, weil die dritte ohnehin nicht als sicher zu betrachten, und das Rechnen mit zu grossen Zahlen allzu unbequem ist.

Wiesbaden, im Februar 1875.

Dr. R. Fresenius.

INHALT.

	Seite
Einleitung	1

Erste Abtheilung.

Allgemeiner Theil.

Erste Unterabtheilung.

Ausführung der Analyse.

Erster Abschnitt.

Die Operationen §. 1	11
I. Die Quantitätsbestimmung §. 2	—
1. Die Gewichtsbestimmung §. 3	12
a. Die Wage	—
Richtigkeit derselben §. 4	—
Empfindlichkeit derselben §. 5	14
Prüfung derselben §. 6 und §. 7	16
b. Die Gewichte §. 8	18
c. Das Wägen §. 9	20
Regeln dabei §. 10	22
2. Die Volumbestimmung §. 11	24
a. Das Messen der Gase §. 12	25
Richtiges Ablesen §. 13	28
Einfluss der Temperatur §. 14	31
Einfluss des Druckes §. 15	—
Einfluss der Feuchtigkeit §. 16	32
b. Das Messen von Flüssigkeiten §. 17	33
α. Auf Einguss graduirte Messgefässe.	
aa. Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.	
1. Die Messkolben §. 18	34
bb. Solche, welche zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen.	
2. Der graduirte Cylinder §. 19	36
β. Auf Ausguss graduirte Messgefässe.	

Seite
aa. Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.
3. Die graduirte Pipette §. 20 37
bb. Solche, welche zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen.
4. Die Büretten.
I. Die Quetschhahn-Bürette §. 21 . . . 39
II. Die Gay-Lussac'sche Bürette §. 22 . 44
III. Die Geissler'sche Bürette §. 23 . . . 46
II. Das Ueberführen zu untersuchender Körper in Zustände, in welchen sie sich zur Analyse eignen.
1. Die Auswahl der Substanz §. 24 47
2. Die mechanische Zertheilung §. 25 —
3. Das Trocknen §. 26 . 51
Exsiccatoren §. 27 . 52
Wasserbäder §. 28 . 54
Luftbäder §. 29 . 58
Oelbäder §. 30 . 62
Trockenscheibe §. 31 63
III. Allgemeines Verfahren bei quantitativen Analysen §. 32 64
1. Das Abwägen der Substanz §. 33 66
2. Die Wasserbestimmung §. 34 67
a. Wasserbestimmung aus dem Gewichtsverlust §. 35 68
b. Bestimmung des Wassers durch directe Wägung desselben §. 36 . 70
3. Das Ueberführen in gelösten Zustand §. 37 73
a. Directe Auflösung §. 38 74
b. Auflösung, vermittelt durch Aufschliessung §. 39 75
4. Das Ueberführen der aufgelösten Körper in wägbare Formen §. 40 . —
a. Abdampfen §. 41 . 76
Wägen durch Abdampfen erhaltener Rückstände §. 42 . 83
b. Fällung §. 43 . 85
α. Fällung mit darauf folgender Decantation §. 44 . . 87
β. Fällung mit darauf folgender Filtration 88
aa. Filtriren ohne Absaugen der Flüssigkeit §. 45 . —
αα. Filtrirapparat —
ββ. Regeln beim Filtriren 90
γγ. Auswaschen §. 46 92
bb. Filtriren mit Absaugen der Flüssigkeit §. 47 . 94
γ. Fällung mit darauf folgender Decantation und Filtration §. 48 102
Weitere Behandlung der Niederschläge §. 49 103
aa. Trocknen der Niederschläge §. 50 —
bb. Glühen der Niederschläge §. 51 105
Erste Methode (Glühen des Niederschlages mit dem Filter) §. 52 108
Zweite Methode (gesondertes Glühen des Niederschlages und des Filters) §. 53 110
5. Die Maassanalyse §. 54 112

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien §. 55 . 116
A. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf nassem Wege.
I. Einfache Lösungsmittel §. 56 —
II. Säuren und Halogene.
a. Sauerstoffsäuren §. 57 117
b. Wasserstoffsäuren und Halogene §. 58 118
c. Sulfosäuren . 120

Seite

III. Basen und Metalle.
a. Sauerstoffbasen und Metalle.
α. Alkalien und
β. Alkalische Erden §. 59 120
γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben §. 60 121
b. Sulfobasen . 123
IV. Salze.
a. Salze der Alkalien §. 61 123
b. Salze der alkalischen Erden §. 62 125
c. Salze der Oxyde der Schwermetalle §. 63 126
B. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf trocknem Wege §. 64 128
C. Reagentien zur Maassanalyse §. 65 131
D. Reagentien zur Elementaranalyse organischer Substanzen §. 66 . 137

Dritter Abschnitt.

Die Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden, oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden §. 67 143
A. Die Formen und Verbindungen der Basen, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden . 145

Basen der ersten Gruppe.

1. Kali §. 68 . 145
2. Natron §. 69 . 148
3. Ammon §. 70 . 150

Basen der zweiten Gruppe.

1. Baryt §. 71 . 151
2. Strontian §. 72 . 154
3. Kalk §. 73 . 155
4. Magnesia §. 74 . 158

Basen der dritten Gruppe.

1. Thonerde §. 75 . 160
2. Chromoxyd §. 76 . 162

Basen der vierten Gruppe.

1. Zinkoxyd §. 77 . 163
2. Manganoxydul §. 78 165
3. Nickeloxydul §. 79 168
4. Kobaltoxydul §. 80 170
5. Eisenoxydul und 6. Eisenoxyd §. 81 173

Basen der fünften Gruppe.

1. Silberoxyd §. 82 . 176
2. Bleioxyd §. 83 . 179
3. Quecksilberoxydul und 4. Quecksilberoxyd §. 84 182
5. Kupferoxyd §. 85 . 184
6. Wismuthoxyd §. 86 187
7. Cadmiumoxyd §. 87 189

Metalloxyde der sechsten Gruppe.

1. Goldoxyd §. 88 . 199
2. Platinoxyd §. 89 . 101

Seite
3. Antimonoxyd §. 90 . 192
4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd §. 91 194
6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure §. 92 195
B. Formen und Verbindungen, welche zur Gewichtsbestimmung oder Scheidung der Säuren dienen 199
Säuren der ersten Gruppe §. 93 —
Säuren der zweiten Gruppe §. 94 208
Säuren der dritten Gruppe §. 95 210

Vierter Abschnitt.

Die Gewichtsbestimmung der Körper §. 96 211
I. Die Gewichtsbestimmung der Basen in Verbindungen, in welchen nur eine Base und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten ist . 214
Erste Gruppe:
1. Kali §. 97 . —
2. Natron §. 98 . 220
3. Ammoniumoxyd (Ammon) §. 99 222
4. (Lithion) §. 100 227
Zweite Gruppe:
1. Baryt §. 101 . 228
2. Strontian §. 102 231
3. Kalk §. 103 . 233
4. Magnesia §. 104 238
Dritte Gruppe:
1. Thonerde §. 105 241
2. Chromoxyd §. 106 244
3. (Titansäure) §. 107 247
Vierte Gruppe:
1. Zinkoxyd §. 108 249
2. Manganoxydul §. 109 254
3. Nickeloxydul §. 110 262
4. Kobaltoxydul §. 111 266
5. Eisenoxydul §. 112 271
6. Eisenoxyd §. 113 283
7. (Uranoxyd) §. 114 295
Fünfte Gruppe:
1. Silberoxyd §. 115 297
2. Bleioxyd §. 116 311
3. Quecksilberoxydul §. 117 320
4. Quecksilberoxyd §. 118 322
5. Kupferoxyd §. 119 328
6. Wismuthoxyd §. 120 340
7. Cadmiumoxyd §. 121 345
8. (Palladiumoxydul) §. 122 347
Sechste Gruppe:
1. Goldoxyd §. 123 349
2. Platinoxyd §. 124 351
3. Antimonoxyd §. 125 353
4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd §. 126 361
6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure §. 127 367
8. (Molybdänsäure) §. 128 377
II. Die Gewichtsbestimmung der Säuren in Verbindungen, in welchen nur eine — frei oder gebunden — enthalten ist, und ihre Scheidung von den Basen . 379
Erste Gruppe:
Erste Abtheilung.
1. Arsenige Säure und Arsensäure §. 129 —
2. Chromsäure §. 130 —

Seite

Anhang: Selenige, schweflige, unterschweflige Säure, Jodsäure, salpetrige Säure §. 131 386
Zweite Abtheilung.
Schwefelsäure §. 132 . 391
Anhang: Kieselfluorwasserstoffsäure §. 133 400
Dritte Abtheilung.
1. Phosphorsäure.
I. Bestimmung §. 134 401
II. Trennung von den Basen §. 135 414
2. Borsäure §. 136 . 421
3. Oxalsäure §. 137 . 426
4. Fluorwasserstoffsäure §. 138 428
Vierte Abtheilung.
1. Kohlensäure §. 139 . 435
2. Kieselsäure §. 140 . 456
Zweite Gruppe:
1. Chlorwasserstoffsäure §. 141 467
Anhang: Bestimmung des Chlors im freien Zustande §. 142 . 475
2. Bromwasserstoffsäure §. 143 477
Anhang: Bestimmung des freien Broms §. 144 480
3. Jodwasserstoffsäure §. 145 481
Anhang: Bestimmung des freien Jods §. 146 487
4. Cyanwasserstoffsäure §. 147 493
5. Schwefelwasserstoffsäure §. 148 502
Dritte Gruppe:
1. Salpetersäure §. 149 515
2. Chlorsäure §. 150 . 532

Fünfter Abschnitt.

Die Trennung der Körper §. 151 535
I. Die Scheidung der Basen von einander 538
Erste Gruppe:
Trennung der Oxyde der ersten Gruppe von einander §. 152 . —
Zweite Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der zweiten Gruppe von denen der ersten §. 153 . 545
II. Trennung der Oxyde der zweiten Gruppe von einander §. 154 552
Dritte Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den Alkalien §. 155 . 558
II. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den alkalischen Erden §. 156 . 559
III. Trennung des Chromoxyds von der Thonerde §. 157 564
Vierte Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den Alkalien §. 158 . 565
II. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen Erden §. 159 . 566
III. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von denen der dritten Gruppe und von einander §. 160 570
IV. Trennung des Eisenoxyds, der Thonerde, des Manganoxyduls, des Kalks, der Magnesia, des Kalis und Natrons §. 161 . . 590
Fünfte Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von denen der vier ersten Gruppen §. 162 598
II. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von einander §. 163 . 606
Sechste Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von den Oxyden der fünf ersten Gruppen §. 164 617
II. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von einander §. 165 . 631

Seite

II. Die Scheidung der Säuren von einander 642
Erste Gruppe §. 166 . —
Zweite Gruppe:
I. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten §. 167 . 651
Anhang: Analyse von Verbindungen, welche alkalische Schwefelmetalle, kohlensaure, schwefelsaure und unterschwefligsaure Salze enthalten §. 168 654
II. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von einander §. 169 . 655
Dritte Gruppe §. 170 . 666
Trennung der Säuren der dritten Gruppe von denen der beiden ersten und von einander —

EINLEITUNG.

Die gesammte chemische Analyse zerfällt, wie wir in der Einleitung zum *ersten Theile dieses* Werkes gesehen haben, in die qualitative und in *die quantitative* Analyse. Die Aufgabe der ersteren ist, wie am angeführten *Orte* bereits erwähnt wurde, die Erforschung der Art, die Aufgabe der letzteren die Ermittelung der Menge der einzelnen Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers.

Die qualitative Analyse führt zum Ziele, indem sie uns lehrt, die unbekannten Bestandtheile in schon bekannte Formen überzuführen, so dass wir aus diesen sichere Schlüsse auf jene zu machen im Stande sind. Die quantitative Analyse erfüllt ihre Aufgabe je nach Umständen in oft ganz verschiedener Weise. Fassen wir gleich hier die zwei am meisten von einander abweichenden Methoden ins Auge, so begegnen wir der Gewichtsanalyse und der Maassanalyse. Beide erstreben denselben Zweck, aber sie schlagen ganz verschiedene Wege ein.

Die Gewichtsanalyse lehrt uns die ihrer Art nach bekannten Bestandtheile der zu untersuchenden Körper in Formen oder Verbindungen bringen, welche erstens eine scharfe Gewichtsbestimmung zulassen und die ferner in Bezug auf das Mengenverhältniss ihrer Bestandtheile aufs Genaueste bekannt sind.

Diese Formen oder Verbindungen der Körper, welche sich den angegebenen Eigenschaften zufolge zur Quantitätsbestimmung eignen, sind entweder Educte aus der analysirten Verbindung oder dem zerlegten Gemenge, das heisst sie waren als solche in der analysirten Verbindung oder dem zerlegten Gemenge enthalten (wie Wasser in krystallisirtem schwefelsaurem Natron, Kohle in Schiesspulver), oder es sind Producte, das heisst Körper, welche sich aus Bestandtheilen der analysirten Substanz durch Zutreten anderer gebildet haben (wie Kohlensäure und Wasser beim Verbrennen des Paraffins, schwefelsaurer Baryt beim Zusammenbringen von Chlorbaryumlösung mit Schwefelsäure). Im ersten Falle ist das gefundene

Gewicht des educirten Bestandtheiles der directe Ausdruck der Menge, in welcher er in dem untersuchten Körper enthalten war, im anderen Falle ergibt sich uns die wirkliche Menge des in einer neuen Verbindung abgeschiedenen Bestandtheiles (die Quantität, in welcher er im untersuchten Körper ursprünglich enthalten war) nicht direct, sondern erst durch eine einfache Berechnung. Ein Beispiel diene zur Erläuterung.

Gesetzt, wir wollten im Quecksilberchlorid die Menge des Quecksilbers bestimmen, so könnten wir dieses erstens, indem wir aus der Lösung des Quecksilberchlorids das Quecksilber z. B. durch Zinnchlorür regulinisch ausfällten; wir könnten es ferner, indem wir die Lösung mit Schwefelwasserstoff niederschlügen und das gefällte Quecksilbersulfid dem Gewichte nach bestimmten. 100 Theile Quecksilberchlorid bestehen aus 73,82 Quecksilber und 26,18 Chlor. Bei absolut genauer Ausführung müssen wir demnach durch Fällung mit Zinnchlorür von 100 Theilen Quecksilberchlorid 73,82 Theile metallisches Quecksilber erhalten; bei gleich genauer Ausführung der anderen Methode würden wir von derselben Menge Quecksilberchlorid 85,634 Theile Quecksilbersulfid bekommen. Im ersteren Falle finden wir demnach die Zahl 73,82 (das ist die Menge des Quecksilbers, welche in der zur Analyse verwendeten Quantität Quecksilberchlorid enthalten war) direct, im zweiten Falle müssen wir sie erst durch die folgende einfache Gleichung ermitteln: 100 Theile Quecksilbersulfid enthalten 86,207 Quecksilber, wie viel enthalten 85,634 Theile? — $x = 73,82$. —

Als unumgänglich nothwendige Eigenschaften der Formen und Verbindungen, welche bei der Gewichtsanalyse dienen sollen, sind also festzuhalten, dass sie erstlich genaues Wägen zulassen, und dass sie ferner ihrer Zusammensetzung nach bekannt sind. Fehlt jene Eigenschaft, so ist genaue Ausführung der Analyse an und für sich unmöglich, fehlt diese, so mangelt, im Falle man mit producirten Verbindungen zu thun hat, der zur Aufstellung der Rechnung nothwendige Ausgangspunkt. —

Die Maassanalyse beruht auf einem ganz anderen Principe als die Gewichtsanalyse. Sie lehrt die Menge eines Körpers dadurch finden, dass man ihn aus einem bestimmten Zustande in einen anderen ebenfalls bestimmten überführt, und zwar mit Hülfe einer Flüssigkeit von bekanntem Wirkungswerthe und unter Umständen, welche das Ende der Ueberführung deutlich erkennen lassen. — Wählen wir auch hier ein Beispiel zur Versinnlichung. Uebermangansaures Kali zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Eisenvitriollösung gesetzt, führt das Eisenoxydul sofort in Oxyd über, indem die durch ihre intensive Farbe ausgezeichnete Uebermangansäure Sauerstoff abgibt und in Manganoxydul übergeht, welches sich mit der vorhandenen Schwefelsäure zu farblosem schwefelsaurem Manganoxydul verbindet. — Tröpfeln wir daher zu einer Eisenoxydul enthaltenden, mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit eine Lösung von übermangansaurem Kali, so verschwindet die rothe Farbe desselben beim Umrühren längere Zeit hindurch. Endlich aber kommt ein Zeitpunkt, in

welchem die Färbung, die durch den zuletzt hinzugekommenen Tropfen erzeugt worden ist, nicht wieder verschwindet; es ist der Moment, in welchem alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt ist.

Stellen wir nun den Wirkungswerth der Lösung des übermangansauren Kalis fest, wie dies geschieht, indem wir sie auf eine bekannte Menge gelösten Eisenoxyduls wirken lassen, ermitteln wir also z. B., dass 100 Theile derselben genau 2 Theile Eisenoxydul in Oxyd verwandeln, so können wir nunmehr mit dieser Auflösung von übermangansaurem Kali auch eine jede Lösung prüfen, die eine uns unbekannte Menge Eisenoxydul enthält; denn gebrauchten wir zur Oxydation einer solchen gerade 100 Theile der Lösung des übermangansauren Kalis, so enthielte die Eisenlösung genau 2 Theile Eisenoxydul, gebrauchten wir dagegen nur 50 Theile, so enthielte sie 1 Theil Eisenoxydul. — Indem man also die Menge der Lösung des übermangansauren Kalis bestimmt, findet man die ihr proportionale Menge des Eisenoxyduls.

Weil man nun die verbrauchte Quantität der wirkenden Flüssigkeit durch Abmessen und nicht durch Abwägen zu bestimmen pflegt, so nennt man diese Art der Analyse Maassanalyse. Sie lässt das zu erstrebende Ziel gewöhnlich weit rascher erreichen als die Gewichtsanalyse.

Der Begriff und die Aufgabe der quantitativen Analyse wäre nunmehr festgestellt, ebenso die Art, auf welche sie im Allgemeinen ihre Aufgabe erfüllt. Ehe wir weiter gehen, müssen vor Allem die Eigenschaften in Betracht gezogen werden, welche Denen zukommen müssen, die quantitativen Analysen mit Erfolg obliegen wollen. Diese Eigenschaften sind von dreierlei Art; erstens nämlich werden theoretische Kenntnisse, zweitens manuelle Geschicklichkeit und drittens strenge Gewissenhaftigkeit erfordert.

Was zuerst das Wissen betrifft, so muss zu den Vorkenntnissen, welche wir als zum Studium der qualitativen Analyse erforderlich anführten, das Innehaben dieser letzteren hinzukommen. Fügen wir alsdann noch genaue Kenntniss der stöchiometrischen Gesetze, sowie Gewandtheit in der Ausführung von in der Regel einfachen Rechnungen bei, so haben wir die Summe der zum Beginn des Studiums der quantitativen Analyse nöthigen Vorkenntnisse. Sie befähigen uns, im Verlaufe desselben die Methoden kennen und verstehen zu lernen, nach welchen Körper ihrem Gewichte nach bestimmt oder geschieden werden, — sie machen es uns möglich, die Berechnungen auszuführen, durch welche wir aus den analytischen Resultaten die Zusammensetzung der Verbindungen nach Aequivalenten finden können und durch die wir andererseits die Richtigkeit der angewendeten Trennungsmethoden zu prüfen, die gefundenen Resultate zu controliren vermögen.

Mit dem Wissen muss das Können sich vereinigen. — Dieser Satz gilt im Allgemeinen bei den gesammten angewandten Wissenschaften; wenn er aber bei irgend einer insbesondere hervorgehoben zu werden verdient, so ist es bei der quantitativen Analyse der Fall. Mit

den gründlichsten Kenntnissen ausgerüstet, ist man nicht im Stande zu bestimmen, wie viel Kochsalz in einer Lösung ist, wenn man nicht eine Flüssigkeit aus einem Gefäss in ein anderes giessen kann, ohne dass etwas wegspritzt oder ein Tropfen am Rande des Gefässes hinabläuft u. s. w. — Die Hand muss sich die Fähigkeit erwerben, die bei quantitativen Analysen vorkommenden Operationen mit Umsicht und Geschick auszuführen, eine Fähigkeit, welche einzig und allein durch praktische Uebung erworben werden kann. —

Das Wissen und Können muss das Wollen, das redliche Streben nach der Wahrheit, die strengste Gewissenhaftigkeit ergänzen. — Jeder, der sich nur einigermaassen mit quantitativen Analysen beschäftigt hat, weiss, dass sich, besonders am Anfange, zuweilen Fälle ereignen, in denen man Zweifel hegt, ob das Resultat genau ausfallen wird, oder in denen man gewiss ist, dass es nicht sehr genau ausfallen kann. Bald ist ein wenig verschüttet worden, bald hat man durch Decrepitation einen Verlust erlitten, — bald zweifelt man, ob man sich im Wägen nicht geirrt habe, — bald stimmen zwei Analysen nicht recht überein. In solchen Fällen handelt es sich darum, dass man die Gewissenhaftigkeit habe, die Arbeit alsobald noch einmal zu machen. Wer diese Selbstüberwindung nicht hat, wer Mühe scheut, wo es sich um Wahrheit handelt, wer sich auf Schätzen und Muthmaassen einlässt, wo es die Erlangung positiver Gewissheit gilt, dem müssen Fähigkeit und Beruf zur Ausführung quantitativer Analysen eben so gut abgesprochen werden, als wenn es ihm an Kenntnissen oder Geschicklichkeit gebräche. Wer seinen Arbeiten selbst nicht volles Vertrauen schenken, wer auf seine Resultate nicht schwören kann, der mag immerhin zu seiner Uebung analysiren, nur hüte er sich, seine Resultate als sicher zu veröffentlichen oder anzuwenden, es dürfte ihm nicht zum Vortheil, der Wissenschaft aber würde es nur zum Nachtheil gereichen.

Fragen wir nun, mit welchen Körpern sich die quantitative Analyse beschäftige, so können wir, abgesehen davon, dass in der vorliegenden Anleitung nur die in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft vorkommenden Stoffe berücksichtigt werden, allgemeinhin antworten, sie beschäftige sich mit Allem, was überhaupt körperlich sei. Will man aber eintheilen, so kann man, ohne die Materie specieller ins Auge zu fassen, sagen, sie beschäftige sich einerseits mit der Analyse von gemengten Substanzen, andererseits mit der Zerlegung chemischer Verbindungen. So unbegründet diese Eintheilung auch auf den ersten Blick erscheinen mag, so muss sie doch festgehalten werden, wenn wir uns von dem Werthe und Nutzen der quantitativen Analyse ein klares Bild verschaffen wollen; sie muss es um so mehr, da in den beiden Fällen der Zweck der Analyse ein verschiedener ist; da in beiden die Richtigkeit der Analysen auf verschiedene Art controlirt wird, und da die quantitative Analyse im einen Falle, man kann so sagen, in der Regel der Wissenschaft, im anderen Falle aber im Durchschnitt Zwecken des

Lebens dient. Analysire ich z. B. die Salze einer Säure, so kann ich aus den Resultaten die Constitution der Säure, ihr Mischungsgewicht, ihre Sättigungscapacität u. s. w. finden, oder mit anderen Worten, ich kann eine Reihe von Fragen beantworten, welche für die Theorie von Wichtigkeit sind. Analysire ich hingegen Schiesspulver, Metalllegirungen, gemengte Arzneimittel, Pflanzenaschen u. s. w., so ist mein Zweck ein anderer, ich will alsdann durch meine Resultate keine theoretischen Fragen der Chemie lösen, sondern ich strebe danach, entweder Künsten und Gewerben, oder auch anderen Wissenschaften einen Dienst zu leisten. Will ich meine Resultate einer Controle unterwerfen, so kann ich im ersten Falle meistens den Weg der stöchiometrischen Berechnung wählen, im letzteren aber müssen die Resultate durch Wiederholung der Analyse Bestätigung erhalten.

Wenn wir das eben Angeführte richtig erwägen, so muss uns die ausserordentliche Wichtigkeit der quantitativen Analyse klar vor Augen treten, es muss uns deutlich werden, wie sie die Chemie erst zur Wissenschaft gemacht hat, indem sie uns die Ausgangspunkte zur Ermittelung der Gesetze bot, nach welchen sich die Elemente vereinigen und umsetzen. Die ganze Stöchiometrie ist auf ihre Resultate gegründet, alle rationellen Ansichten über die Constitution der Verbindungen stützen sich darauf, als auf die einzige feste und sichere Basis. —

Für die Chemie als Wissenschaft ist sonach die quantitative Analyse der stärkste und mächtigste Hebel, für die Chemie in ihrer Anwendung auf das Leben, auf andere Wissenschaften, Künste und Gewerbe ist sie es in nicht geringerem Grade. Dem Mineralogen gibt sie Aufschluss über die wahre Natur der Mineralien, sie gibt ihm Haltpunkte zur Erkennung und Eintheilung derselben; dem Physiologen ist sie ein nicht zu entbehrendes Hülfsmittel; der Landwirthschaft ist daraus bereits grosser Vortheil erwachsen, ungleich grösserer aber steht für sie noch in Aussicht. Der Nutzen, den sie der Medicin und Pharmacie, sowie der Industrie und dem Handel direct und indirect gewährt, bedarf am wenigsten der Auseinandersetzung. — Jede Wirkung aber hat ihre Gegenwirkung. Die quantitative Analyse gab der Stöchiometrie ihre Begründung, die stöchiometrischen Gesetze aber geben uns ein Mittel ab, die Resultate der Analysen auf eine Weise zu controliren, wodurch sie erst den Grad von Zutrauen erhalten konnten, welchen wir ihnen jetzt in den meisten Fällen zu schenken berechtigt sind. — Die quantitative Analyse förderte die Industrie, dafür erhalten wir jetzt Platin-, Glas- und Porzellangefässe, Kautschukwaaren u. s. w. von einer Vollkommenheit und Zweckmässigkeit, ohne welche eine so genaue Ausführung chemischer Analysen, wie wir sie jetzt gewohnt sind, ausserordentlich schwierig, um nicht zu sagen unmöglich wäre.

So sehr aber auch hierdurch die quantitative Analyse erleichtert wird, und so bedeutend auch durch die Vervollkommnung der Maassanalyse viele Bestimmungen abgekürzt werden, so bleibt doch die quan-

titative Analyse immerhin ein sehr zeitraubendes Geschäft, besonders da man von Anfang bei ihrer Ausführung nicht Vielerlei zugleich vornehmen kann, ohne die Genauigkeit des Resultats mehr oder weniger zu beeinträchtigen. Jedem, der sich mit ihrer Erlernung beschäftigen will, rathe ich daher, sich mit einem gehörigen Vorrath von Geduld zu wappnen, damit sie ihm auf dem Wege alsdann nicht mangle.

Die Erwerbung der nothwendigen Sicherheit in der quantitativen Analyse, die Aneignung des unentbehrlichen, auf erhaltene Resultate gegründeten Selbstvertrauens ist ein Ziel, welches nicht stürmend erreicht werden kann, sondern zu dem man nur allmählich und Schritt vor Schritt gelangt. — So mechanisch und so ermüdend und langweilig nun aber auch die Ausführung zuweilen erscheinen mag, so lohnend sind gute Resultate, so unangenehm freilich andererseits ungenaue. Wer sich daher das Studium der quantitativen Analyse zu einem nach Möglichkeit angenehmen machen will, der bestrebe sich, durch strenges, fast scrupulöses Einhalten aller Bedingungen, gleich von Anfang, wenn auch mit grösserem Zeitaufwande, gute Resultate zu erhalten. Ich kenne kaum einen aus praktischen Arbeiten unmittelbar hervorgehenden Lohn, welcher angenehmer wäre als der, recht übereinstimmende Analysen, recht genaue Resultate zu erhalten. Sie tragen ihren Lohn in sich und sind, selbst abgesehen von den dadurch zu erreichenden Zwecken, eine schöne Genugthuung für die verwendete Zeit und Mühe.

Die Körper, mit denen wir uns in dieser Anleitung beschäftigen werden, sind folgende:

I. Metalloide.

Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, (Selen), Phosphor, Chlor, Jod, Brom, Fluor, Stickstoff, Bor, Silicium, Kohlenstoff.

II. Metalle.

Kalium, Natrium, (Lithium), Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Chrom, (Titan), Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, (Uran), (Thallium), Silber, Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium, (Palladium), Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsen, (Molybdän).

Die in Klammern eingeschlossenen Elemente werden anhangsweise und kürzer behandelt, als die übrigen.

Bevor wir nun zur Betrachtung des Einzelnen übergehen, ist es vor Allem nothwendig, eine deutliche Uebersicht über das ganze Gebiet, über die Summe des zu Erlernenden zu erlangen. Diese Uebersicht gewinnen wir, indem wir die dem Werke zu Grunde liegende Eintheilung ins Auge fassen.

Es zerfällt vor Allem in drei Hauptabtheilungen. Die erste handelt von der quantitativen Analyse im Allgemeinen und bespricht in

zwei Unterabtheilungen zuerst die **Ausführung**, sodann die **Berechnung** der Analysen, — die zweite umfasst die Darlegung **specieller analytischer Methoden**, und die dritte enthält eine Anzahl sorgfältig ausgewählter **Aufgaben**, welche bei Erlernung der quantitativen Analyse zweckmässig zu Grunde gelegt werden können.

Ein klares Bild dieser Eintheilung wird die folgende Uebersicht gewähren.

I. Allgemeiner Theil.

A. **Ausführung der Analyse.**

1. Operationen.
2. Reagentien.
3. Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.
4. Gewichtsbestimmung der Körper in einfachen Verbindungen.
5. Trennung der Körper.
6. Elementaranalyse organischer Körper.

B. **Berechnung der Analyse.**

II. Specieller Theil.

1. Analyse der natürlichen Gewässer, insbesondere der Mineralwasser.
2. Analyse solcher Mineralien und technischen Producte, welche besonders häufig Gegenstand chemischer Untersuchung werden, einschliesslich ihrer blossen Prüfung auf Gehalt und Handelswerth.
3. Analyse der Pflanzenaschen.
4. Analyse der Bodenarten.
5. Analyse der Düngerarten.
6. Analyse der atmosphärischen Luft.

III. Uebungsaufgaben.

Anhang.

1. Analytische Belege.
2. Tabellen zur Berechnung der Analysen.

zwei Unterabtheilungen zuerst die Ausführung, sodann die Berechnung der Analysen, — die zweite umfasst die Darlegung specieller analytischer Methoden, und die dritte enthält eine Anzahl sorgfältig ausgewählter Aufgaben, welche bei Erlernung der quantitativen Analyse zweckmässig zu Grunde gelegt werden könnten.

Ein klares Bild dieser Eintheilung wird die folgende Uebersicht gewähren.

I. Allgemeiner Theil.

A. Ausführung der Analyse.

1. Operationen.
2. Reagentien.
3. Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.
4. Gewichtsbestimmung der Körper in einfachen Verbindungen.
5. Trennung der Körper.
6. Elementaranalyse organischer Körper.

B. Berechnung der Analysen.

II. Specieller Theil.

1. Analyse der natürlichen Gewässer, insbesondere der Mineralwasser.
2. Analyse solcher Mineralien und technischen Producte, welche besonders häufig Gegenstand chemischer Untersuchung werden, einschliesslich ihrer blossen Prüfung auf Gehalt und Handelswerth.
3. Analyse der Pflanzenaschen.
4. Analyse der Bodenarten.
5. Analyse der Düngerarten.
6. Analyse der atmosphärischen Luft.

III. Uebungsaufgaben.

Anhang.

1. Analytische Belege.
2. Tabellen zur Berechnung der Analysen.

ERSTE ABTHEILUNG.

ALLGEMEINER THEIL.

Erste Unterabtheilung.

Ausführung der Analyse.

Erster Abschnitt.

Die Operationen.

§. 1.

Die meisten der bei quantitativen chemischen Analysen vorkommenden Operationen sind ihrem Begriff und ihrer Aufgabe nach bereits in dem ersten Abschnitte des propädeutischen Theiles meiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse abgehandelt worden; wir haben daher hier nur die der quantitativen Analyse eigenthümlichen in Betracht zu ziehen, wobei uns zugleich Gelegenheit gegeben sein wird, auf das aufmerksam zu machen, was, in Erwägung des besondern Zwecks, bei der Ausführung der allgemeinen chemischen Operationen berücksichtigt werden muss. — Operationen, welche nur bei gewissen besonderen Bestimmungs- oder Scheidungsmethoden vorkommen, werden nicht hier, sondern unten an den betreffenden Stellen besprochen.

§. 2.

I. Die Quantitätsbestimmung.

Die Quantitätsbestimmung der Körper geschieht bei der chemischen Analyse in der Regel durch Wägen, bei Gasen und Flüssigkeiten in vielen Fällen durch Messen. Die Richtigkeit der Resultate ist von der Genauigkeit des Wägens und Messens sowohl des zur Untersuchung verwendeten Körpers, als auch der erhaltenen Educte oder Producte oder der bei Maassanalysen gebrauchten wirkenden Flüssigkeiten geradezu abhängig; es muss daher beiden Operationen von Seiten des Analytikers die grösste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Die Wichtigkeit des Gegenstandes mag es entschuldigen, wenn wir demselben etwas mehr Raum gestatten, als es vielleicht die Consequenz erheischt.

§. 3.

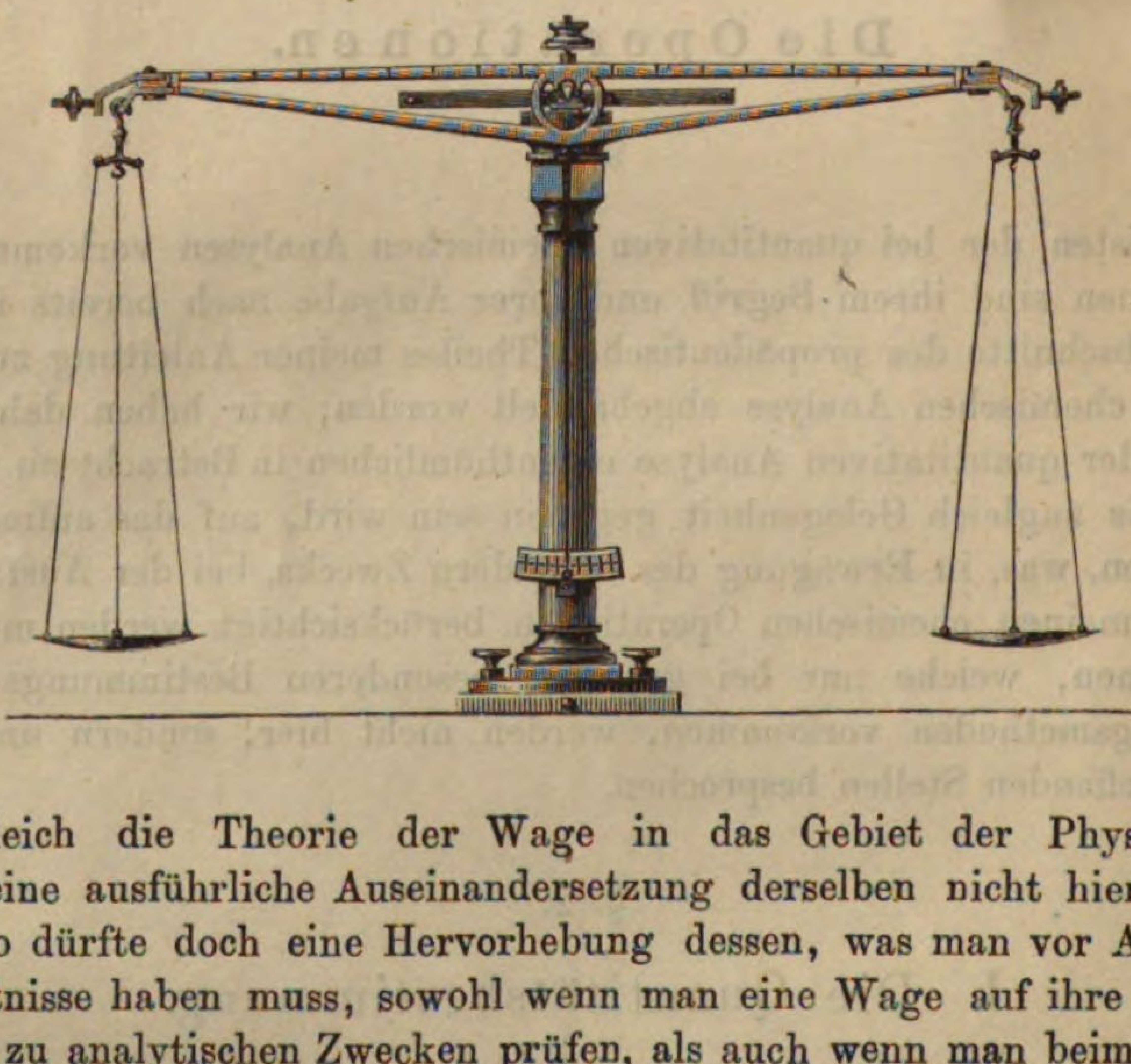
1. Die Gewichtsbestimmung.

Die genaue Ausführung dieser Operation wird durch den Besitz einer guten Wage und richtiger Gewichte bedingt. Bevor wir daher das bei dem Wägen selbst zu Bemerkende in Betracht ziehen, müssen wir vor Allem die Apparate dazu näher ins Auge fassen.

a. Die Wage.

Eine Wage, wie sie der Chemiker zu analytischen Zwecken bedarf, und zwar eine von sehr empfehlenswerther Construction, stellt Fig. 1 dar. —

Fig. 1.



Wenngleich die Theorie der Wage in das Gebiet der Physik und daher eine ausführliche Auseinandersetzung derselben nicht hierher gehört, so dürfte doch eine Hervorhebung dessen, was man vor Allem im Gedächtnisse haben muss, sowohl wenn man eine Wage auf ihre Brauchbarkeit zu analytischen Zwecken prüfen, als auch wenn man beim Wägen sich vor Fehlern sicher stellen will, nicht am unrechten Orte sein. Die Erfahrung spricht dafür, dass nicht alle jungen Chemiker davon die nöthige völlig klare Anschauung haben.

Die Brauchbarkeit und Güte einer Wage ist von zwei Punkten abhängig, nämlich erstens von ihrer **Richtigkeit** und zweitens von ihrer **Empfindlichkeit**.

§. 4.

Die **Richtigkeit** einer Wage ist durch folgende Umstände bedingt:

α. **Die Drehungsaxe der Wage muss über ihrem Schwer-**

punkte liegen. — Dieser Umstand bedingt weniger die Richtigkeit einer Wage, als vielmehr die Thatsache, dass man mit einer Wage überhaupt wägen kann. Denn fiele der Schwerpunkt der Wage in die Drehungsaxe, wäre also die Schwere des ganzen Systems gleichförmig um dieselbe vertheilt, so würde ja die Wage bei gleicher Belastung beider Schalen in jeder Stellung verharren, die sie bekäme; es wäre ja alsdann kein Grund vorhanden, warum der Wagbalken horizontale Lage annehmen sollte, die Wage würde nicht schwingen, das Wägen wäre somit unmöglich. — Fiele aber der Schwerpunkt gar über die Drehungsaxe, so wäre es kaum möglich, den Wagbalken horizontal zu stellen, das heisst, er würde in dieser Lage nur so lange beharren, als sich der Schwerpunkt ganz senkrecht über der Axe befände. Jede Belastung auf der einen Seite, jeder Hauch oder Anstoss, der dieses Balanciren störte, würde zur Folge haben, dass der Wagbalken auf die eine Seite fiele, ohne in seine ursprüngliche Stellung zurückzukehren. — Fällt aber der Schwerpunkt unter die Drehungsaxe, so muss der Wagbalken bei gleicher Belastung der Schalen horizontale Lage annehmen. Die Wage stellt ja alsdann ein *Pendel* dar, dessen Länge gleich der Länge der Linie ist, welche den *Schwerpunkt* mit dem Stützpunkt verbindet, und dessen Richtungslinie mit dem Wagbalken in jeder Stellung desselben rechte Winkel bildet. Wie nun eine an einem Faden aufgehängte Kugel, wenn sie einen Anstoss erhält, nach vollendeten Schwingungen stets wieder senkrecht unter den Aufhängepunkt zu stehen kommt, so muss auch eine Wage, welche einmal *ins* Gleichgewicht gesetzt ist, wenn sie einen Anstoss bekommt, immer *wieder* in die ursprüngliche Gleichgewichtsstellung zurückkehren, das *heisst*, ihr Schwerpunkt muss senkrecht unter den Stützpunkt fallen, ihr Balken folglich die wagerechte Stellung einnehmen.

Um aber die Kraft richtig zu beurtheilen, mit der dies geschieht, darf man nicht vergessen, dass die Wage kein einfaches, sondern ein zusammengesetztes Pendel ist, d. h. ein solches, bei dem sich nicht ein, sondern viele materielle Punkte um den Drehpunkt bewegen. Die träge zu bewegende Masse ist also gleich der Summe derselben, die bewegende Kraft aber gleich der Differenz, um welche die unter der Drehungsaxe liegenden mehr betragen, als die darüber befindlichen.

β. Die Aufhängepunkte der Wagschalen müssen mit der mittleren Drehungsaxe in einer Ebene liegen; denn fallen sie über dieselbe, so wird bei zunehmender Belastung der Schalen der Schwerpunkt des ganzen Systems, welcher ursprünglich unter der Drehungsaxe liegt, mehr und mehr in die Höhe rücken, er wird sich dem Stützpunkte fortwährend nähern; denn das Gewicht, welches auf die Schalen drückt, vereinigt sich ja in den relativ hochgelegenen Aufhängepunkten derselben. Bei einem gewissen Maass der Belastung wird sonach die Wage plötzlich zu schwingen aufhören, nämlich dann, wenn der Schwerpunkt bis in den Stützpunkt hinaufgerückt ist; bei noch grösserer Belastung wird der Schwerpunkt über den Stützpunkt fallen, die Wage wird überschnappen. —

Sind hingegen die Aufhängepunkte der Schalen tiefer gelegen als der Stützpunkt, so wird der Schwerpunkt des Systems bei zunehmender Belastung der Schalen fortwährend tiefer rücken, die Pendellinie wird somit verlängert; es wird grössere Kraft erfordert, das längere Pendel nunmehr zu gleichem Ausschlag zu bringen, die Wage wird bei wachsender Belastung mehr und mehr unempfindlich und träge. — Liegen aber alle drei Schneiden in einer Ebene, so hat zunehmende Belastung zwar eine fortwährende Näherung des Schwerpunktes zum Stützpunkt zur Folge, niemals aber kann er ihn ganz erreichen, niemals wird die Wage ganz zu schwingen aufhören, ebensowenig wird ihre Empfindlichkeit abnehmen, sie wird im Gegentheile — theoretisch betrachtet — gesteigert, eine Steigerung, welche jedoch durch andere Umstände (vergl. §. 5) compensirt wird. —

γ. Der Wagbalken muss eine solche Festigkeit und Starrheit haben, dass er bei dem Maximum des Gewichts, womit die Wage hinsichtlich ihrer ganzen Construction überhaupt belastet werden darf, durchaus keine merkliche Biegung erleidet, — denn biegt sich der Balken, so kommen die Endschneiden ja tiefer zu liegen als die Mittelschneide, die Wage wird also bei zunehmender Belastung fortwährend träger werden, wie wir soeben gesehen haben. Durch zweckmässige Construction des Balkens muss diesem Uebelstande daher vorgebeugt sein. Die geeignetste Form desselben ist die eines gleichschenkligen stumpfwinkligen Dreiecks, oder einer Raute.

δ. Die Arme der Wage müssen gleichlang, d. h. die Aufhängepunkte der Schalen müssen gleichweit vom mittleren Stützpunkte entfernt sein, — denn ist die Entfernung eine ungleiche, so wirkt ja, wenn man beide Schalen mit zwei gleichen Gewichten belastet, das eine an einem längeren Hebelarm, folglich wird die Wage alsdann nicht einstehen, sondern nach der Seite des längeren Arms ausschlagen.

§. 5.

Die Empfindlichkeit einer Wage hängt vorzüglich von drei Umständen ab.

α. Die Reibung der Schneiden auf ihren Pfannen muss möglichst gering sein, — was sowohl durch die Form beider, als auch durch das Material, aus dem sie gemacht sind, bedingt ist. Die Schneiden müssen von gutem Stahl, die Pfannen können aus demselben gearbeitet sein; besser ist es aber, wenn wenigstens die mittlere Schneide auf Achatunterlagen, und zwar völlig ebenen, liegt. Um es sich klar zu machen, warum auch die Endschneiden so wenig wie möglich Reibung haben dürfen, braucht man sich nur zu erinnern, was vorgehen würde, wenn die Schalen an starren Stäben in unbeweglichen Punkten befestigt wären. Eine Wage könnte dann unmöglich empfindlich sein; denn legte man auf die eine Seite ein Gewicht, so würde dies zwar Veranlassung

sein, dass sich die belastete Schale senkte, dass man also einen Ausschlag erhielte; diese Veranlassung würde aber alsobald dadurch compensirt werden, dass sich die belastete Schale, da sie mit dem Balken fortwährend einen rechten Winkel zu machen gezwungen ist, nach innen, die entgegengesetzte aber nach aussen richtete, wodurch begreiflicherweise die Wage in der Art ungleicharmig würde, dass das aufgelegte Gewicht am kürzeren Arm wirkte. — Je grösser nun die Reibung an den Endschneiden ist, um so mehr nähert sich die Wage dem beschriebenen Zustande, um so unempfindlicher muss sie folglich werden.

β. Der Schwerpunkt der Wage muss dem Stützpunkte hinlänglich nahe liegen. — Je näher er demselben liegt, um so kürzer wird ja das Pendel. Wie nun eine an einem kleinen Faden aufgehängte Kugel durch gleichen Anstoss in einem weit grösseren Winkel von ihrer senkrechten Lage entfernt wird, als eine an einem langen Faden befindliche, so muss ja auch eine Wage durch ein gleiches Uebergewicht auf einer Seite um so mehr aus ihrer Gleichgewichtsstellung entfernt werden, je kürzer die Linie, an der das Pendel schwingt, oder, was dasselbe in anderem Ausdrucke ist, je kleiner der Hebelarm, an dem die, durch ein Uebergewicht auf einer Seite zu überwindende, die Wage zur Gleichgewichtsstellung treibende, bei richtiger Lage der drei Schneiden an und für sich unveränderliche Kraft (vergl. §. 4, *α*) wirkt. — Wir haben nun oben gesehen, dass bei einer Wage, deren mittlerer Stützpunkt mit den Aufhängepunkten der Schalen in einer Ebene liegt, durch Belastung der Schalen der Schwerpunkt fortwährend hinaufrückt; eine gute Wage wird also durch Belastung einerseits empfindlicher, andererseits durch Zunahme der zu bewegenden Masse und vermehrte Reibung ungefähr in demselben Grade minder empfindlich, d. h. ihre Empfindlichkeit wechselt nicht wesentlich mit der Belastung. — Je näher der Schwerpunkt der Drehungsaxe liegt, um so langsamer schwingt die Wage. Man darf daher in der Regulirung des Schwerpunktes nicht zu weit gehen, denn nähert man ihn dem Stützpunkte allzusehr, so kommt man mit dem Wägen kaum zu Ende.

γ. Der Wagbalken muss möglichst leicht sein. — In wiefern dies auf die Empfindlichkeit der Wage influirt, geht aus den eben angestellten Betrachtungen hervor. Wir haben gesehen, dass eine Wage bei zunehmender Belastung einerseits empfindlicher werden muss, wenn ihre Empfindlichkeit im Ganzen nicht abnehmen soll, und dass dieses dadurch geschieht, dass sich der Schwerpunkt mit zunehmender Belastung dem Stützpunkte fortwährend nähert. Je grösser nun das Gewicht des Wagbalkens an und für sich, um so weniger wird eine auf beide Schalen aufgelegte gleiche Belastung den Schwerpunkt des ganzen Systems ändern, um so langsamer wird sich der Schwerpunkt dem Stützpunkte nähern, um so weniger die vermehrte Reibung compensirt werden, um so unempfindlicher die Wage sein. — Weiter kommt dabei in Betracht, dass bei gleicher bewegender Kraft eine geringere Masse leichter bewegt wird als eine grössere (§. 4, *α*).

§. 6.

Nach diesen Vorausschickungen können wir nun ohne Weiteres zur Prüfung einer Wage hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zu analytischen Zwecken übergehen, nachdem wir zuvor auf folgende der Erfahrung entnommene und durch den blossen Augenschein wahrzunehmende Umstände aufmerksam gemacht haben.

1) Für bei weitem die meisten Zwecke genügt eine Wage, welche mit 70 bis 80 Grammen auf jeder Schale belastet werden kann.
2) Die Wage muss zum Schutz gegen Staub mit einem Glaskasten umgeben sein. Man sehe darauf, dass derselbe nicht zu klein, namentlich seine Seitenwände nicht zu nahe an den Schalen sind. Es ist nothwendig, dass man nach dem Auflegen der Gewichte das Glasgehäuse mit Leichtigkeit schliessen und somit bei Abhaltung allen Luftzuges wägen kann; es muss daher entweder der vordere Theil aus einem feststehenden Mittelstück und zwei seitlichen Thürchen bestehen, oder es müssen, sofern die Vorderseite ein Ganzes und zum Aufschieben eingerichtet ist, die Seitenwände des Kastens mit Thürchen versehen sein.
3) Es ist unerlässlich, dass die Wage eine gute Arretirung habe, das heisst, dass sie, während des Auflegens der Gewichte, in unbeweglichen Zustand versetzt werden kann. Die gewöhnlichste Art der Arretirung ist die, dass der Wagbalken gehoben und somit die Mittelschneide von der Pfanne genommen wird, während die Schalen in der Schwebe bleiben; — ältere Einrichtungen setzen die Schalen auf, ohne die Mittelschneide von der Pfanne zu entfernen. Sehr zweckmässig und angenehm ist es, wenn die Wagen ausser der Arretirung des Balkens auch eine solche der Schalen haben. An neueren Wagen findet man diese Einrichtung fast immer. In der Regel werden die Schalen dadurch arretirt, dass sie durch auf und ab gehende Stützen, deren Teller oben mit gekreuzten Seidenbändern oder Haarpinseln versehen sind, von unten etwas gehoben werden. Die Stützen müssen sich so stet bewegen, dass bei vorsichtiger Aufhebung der Arretirung die Schalen nicht schwanken. — Diese Einrichtung bietet beim Auflegen des zu Wägenden und der Gewichte grosse Annehmlichkeit, gewährt den Vortheil, dass alles Schwanken der Schalen sogleich aufgehoben werden kann, und die Bequemlichkeit, dass man bei wiederholten Wägungen eines und desselben Körpers die Gewichte auf der Wagschale lassen kann, ohne der Wage zu schaden. — Arretirungen, welche den Balken und die Schalen in einem Acte (durch eine Drehung) feststellen, scheinen mir weniger praktisch, indem ein Arretiren der Schalen bei jedem Zulegen eines kleinen Gewichtes ganz zwecklos ist, und durch diese Einrichtung die Raschheit des Wägens jedenfalls beeinträchtigt wird. — Sehr zweckmässig ist es, wenn die Arretirungen bei völligem Verschluss des Glaskastens, also von aussen, geleitet werden können.

4) Es ist nothwendig, dass die Wage einen Index habe, welcher ihre Schwankungen an einem Gradbogen anzeigt, und angenehmer, wenn dieser sich unten, als wenn er sich zur Seite befindet.

5) Es ist nothwendig, dass die Wage mit einem Pendel oder einer Wasserwage versehen ist, damit die drei Schneiden in eine Horizontalebene gelegt werden können, und zweckmässig, wenn der Kasten zu diesem Behuf auf drei Schrauben ruht.

6) Es ist sehr bequem und zeitersparend, wenn der Wagbalken eine Decimaltheilung hat, so dass mit Centigrammhäkchen, Fig. 2, Milligramme und deren Bruchtheile gewogen werden können. — Die neueren Wagen haben meist die empfehlenswerthe Einrichtung, dass die Häkchen mittelst eines in der Seitenwandung verschiebbaren Armes bei völligem Verschluss des Glasgehäuses versetzt werden können *).

Fig. 2.



7) Es ist nothwendig, dass die Wage mit einer Schraube zur Regulirung des Schwerpunktes, ferner mit zwei anderen zur Herstellung der Gleicharmigkeit, und endlich mit solchen versehen ist, durch welche das etwa gestörte Gleichgewicht der Schalen sogleich wieder in Ordnung gebracht werden kann.

§. 7.

Die Richtigkeit und Empfindlichkeit einer Wage erforscht man durch folgende Versuche:

1) Man bringt die Wage, falls die Schalen nicht völlig gleich sind, entweder mittelst der dazu angebrachten Schrauben, durch Stanniolstreifchen oder dergleichen ganz genau ins Gleichgewicht und beschwert alsdann eine Schale mit einem Milligramm. Soll die Wage brauchbar sein, so muss sie einen deutlichen, ja beträchtlichen, bleibenden Ausschlag geben. Gute chemische Wagen zeigen noch $^1/_{10}$ Milligramm an. Hierbei will ich von vornherein bemerken, dass man von dem Gleichgewichtszustande der Wage nicht ohne Weiteres überzeugt sein darf, wenn die Zunge derselben auf 0° steht. Ein Mangel an der Arretirung oder dergleichen würde sonst einen Irrthum herbeiführen können. — Man beachte vielmehr vor Allem die Schwingungen der Wage, welche nöthigenfalls dadurch hervorgebracht werden, dass man durch eine geeignete Handbewegung einen geringen Luftzug erzeugt und diesen auf eine Schale wirken lässt. Bei einer guten Wage müssen die Schwingungen gleichmässig sein. Der Ausschlag nach einer und der anderen Seite ist bei richtigem Gleichgewichte der Wage fast gleich, er verringert sich mit jeder Schwingung etwas und schliesslich bleibt die Zunge auf 0° stehen.

*) Eine das Auflegen kleiner Gewichte und das Verschieben von Centigrammhäkchen ganz umgehende Vorrichtung bringt Hempel in Paris an seinen Wagen an, vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 83. — Ich kenne dieselbe noch nicht aus eigener Erfahrung.

2) Man beschwere die Wage auf beiden Seiten mit dem Maximum der Gewichte, welche sie nach ihrer ganzen Construction zu tragen bestimmt ist, mache die Schalen völlig gleich und lege alsdann auf die eine 1 Milligramm. Der zu erhaltende Ausschlag muss dem in 1. erhaltenen etwa gleich sein. (Bei den meisten Wagen ist er etwas kleiner.) Dass bei diesem Versuche die Wage langsamer schwingt als bei dem ersten, ergibt sich aus dem in §. 5, *β*. Gesagten.

3) Man bringe die Wage (wenn nöthig) durch eine während des ganzen Versuchs unverrückt bleibende Tara in völliges Gleichgewicht, lege alsdann auf jede der beiden Schalen ein gleichnamiges Gewicht, z. B. 50 Gramm, und bringe die Wage nöthigenfalls durch zugelegte kleine Gewichte völlig ins Gleichgewicht. Alsdann vertausche man die Gewichte, so dass dasjenige, welches zuvor auf der linken Schale lag, nunmehr auf die rechte kommt und umgekehrt, und beobachte, ob sich ein Ausschlag zeigt. Eine völlig gleicharmige Wage darf keinen zeigen.

4) Man bringe die Wage völlig ins Gleichgewicht, arretire sie alsdann, lasse wieder schwingen bis zum Einstehen und wiederhole dies öfter. Eine gute Wage wird natürlich immer wieder völliges Gleichgewicht zeigen. Eine solche, deren Endschneiden dem darauf ruhenden Haken zu viel Spielraum gewähren, so dass er seine Lage ein wenig ändern kann, zeigt — in Folge der Veränderung der Länge der Hebelarme — merkliche Differenzen. Dieser Fehler ist nur bei manchen Constructionen möglich*).

Von diesen Proben muss eine brauchbare Wage die erste, zweite und letzte bestehen, eine geringe Ungleicharmigkeit hingegen schadet wenig, da sich die Fehler, welche daraus hervorgehen können, durch die Art des Wägens völlig beseitigen lassen.

Da die Empfindlichkeit einer Wage sehr rasch abnimmt, wenn die Stahlschneiden durch Oxydation anlaufen, so sollten feine Wagen nie im Laboratorium, sondern immer in einem besonderen Zimmer aufgestellt werden. — Ausserdem ist es zweckmässig, ein mit geglühter Pottasche halb gefülltes Gefäss in den Kasten der Wage zu stellen, um die Luft in demselben trocken zu erhalten. Dass die Pottasche, sobald sie feucht geworden ist, wieder ausgeglüht werden muss, versteht sich von selbst.

§. 8.

b. Die Gewichte.

Es ist an und für sich völlig gleichgültig, welche Einheit den anzuwendenden Gewichten zu Grunde liegt. Die grosse Bequemlichkeit jedoch, welche das Grammgewicht beim Aufschreiben, sowie bei den Rechnungen

*) Eine Construction, welche diesen möglichen Fehler sicher ausschliesst, hat G. Westphal, Mechaniker in Celle, beschrieben (Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 294).

mit Bruchtheilen gewährt, hat veranlasst, dass sich die meisten Chemiker keines anderen als des erwähnten bedienen.

Ob das Gramm, seine Multipla und Bruchtheile in der That einem normalen Grammgewichte völlig gleichkommen oder nicht, ist für den wissenschaftlichen Gebrauch in der Regel gleichgültig*), — absolut nothwendig aber ist es, dass die Gewichte unter sich genau übereinstimmen, das heisst, dass 1 Milligramm wirklich genau der tausendste, ein Centigramm genau der hundertste Theil, das Fünfgrammstück genau das Fünffache etc. des Grammstückes ist.

Ehe ich von der Prüfung der Gewichte auf ihre Richtigkeit in diesem Sinne spreche, mache ich noch auf folgende Punkte aufmerksam:

1) Gewichte, welche von 50 Gramm herab bis auf 1 Milligramm gehen, sind für bei weitem die meisten Zwecke völlig ausreichend.
2) Es ist nothwendig, dass die Gewichte in einem gut schliessenden Etui aufbewahrt werden, und zweckmässig, wenn auch von den kleinen Gewichten jedes ein abgesondertes Fach hat.
3) In Bezug auf die Form der Gewichte bemerke ich, dass man den grösseren zweckmässig die Gestalt eines kurzen, umgekehrten, abgeschnittenen Kegels gibt und dieselben oben mit einer Handhabe versieht, — die kleinen seien viereckige, an einer Ecke aufgebogene Blechstückchen. Zweckmässig ist es, wenn das Blech, aus dem sie gefertigt sind, nicht zu dünn, und die Gefache, in denen sie liegen, nicht zu klein sind, denn im anderen Falle bekommen sie, meist schon nach kurzem Gebrauche, ein zerknittertes und unkenntliches Aussehen. Jedes Gewicht (die Milligramme ausgenommen) muss deutlich bezeichnet sein.
4) In Bezug auf das Material bemerke ich, dass, wenn sich auch Bergkrystall zur Darstellung von Normalgewichten am besten eignen mag, er doch zur Anfertigung der zum Gebrauch bei chemischen Arbeiten bestimmten Gewichte der Kostspieligkeit und der unbequemen Form der Stücke halber minder passend erscheint. — Gewichte von Platin würden, wenn sie nicht zu theuer wären, ihrer Unveränderlichkeit halber sicher allgemein im Gebrauch sein; in der Regel benügt man sich damit, die Gewichte von 1 oder 0,5 Gramm herab von Platinblech, die anderen von Messing zu machen. — Solche Gewichte müssen gegen saure etc. Dämpfe sorgfältig geschützt werden, wenn sie richtig bleiben sollen, auch dürfen sie nie mit den Fingern, sondern sie müssen stets mit einer feinen Pincette angefasst werden; unhaltbar aber ist die Meinung, dass Gewichte, welche schwach angelaufen sind (es lässt sich dies auf die Dauer

*) Wünschenswerth wäre es übrigens doch, wenn die Mechaniker, welche sich mit Anfertigung zu chemischem Gebrauche bestimmter Grammgewichte beschäftigen, bemüht wären, in den Besitz normaler Grammgewichte zu kommen. Es ist denn doch in vielen Fällen störend, wenn die gleichnamigen Gewichte aus verschiedenen mechanischen Werkstätten ganz erheblich differiren, wie ich dies oft gefunden habe.

kaum vermeiden), unbrauchbar seien. Ich habe viele derartige Gewichte nachgewogen und dieselben unter einander noch in derselben Uebereinstimmung gefunden wie vorher. Der Ueberzug, der das Angelaufensein bedingt, ist so unendlich dünn, dass die dadurch verursachte Gewichtsdifferenz selbst auf sehr feinen Wagen noch nicht merklich ist. — Sehr zweckmässig ist es, die Messinggewichte vor dem letzten Justiren galvanisch zu vergolden.

Die Prüfung der Gewichte auf ihre Uebereinstimmung unter einander wird gar häufig in falscher Weise vorgenommen. Nur folgendermaassen erlangt man das gewünschte Resultat:

Man legt auf die eine Schale einer fein ziehenden Wage 1 Grm. und bringt die Wage durch Auflegen einer beliebigen Tara (Messingblech, zuletzt Stanniol, — nicht Papier, was Feuchtigkeit anzieht), völlig ins Gleichgewicht, alsdann nimmt man das Gramm weg, vertauscht es zuerst mit den anderen Grammstücken, dann mit derselben Gewichtsgrösse in kleinen Gewichten, und beobachtet jedesmal, ob die Wage einen Ausschlag gibt und welchen. In gleicher Weise vergleicht man sodann, ob das Zweigrammstück so viel wiegt als zwei einzelne Gramme, das Fünfgrammstück so viel als die drei einzelnen Gramme und das Zweigrammstück, das Zehngrammstück so viel als 10 Gramme in kleinem Gewicht u. s. w. — Soll das Gewicht brauchbar sein, so dürfen sich bei den kleineren Gewichten auf einer $^1/_{10}$ Milligramm ausschlagenden Wage gar keine Differenzen zeigen; bei Vergleichung der grösseren Gewichte mit allen kleineren mögen Differenzen von $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Milligramm eher übersehen werden. Stellt man seine Anforderungen höher, so muss man sich die Mühe nehmen, die Gewichte selbst zu justiren; denn die aus den Werkstätten selbst sehr renommirter Mechaniker hervorgehenden Gewichte werden alsdann selten die Probe bestehen. — Ich mache darauf aufmerksam, dass man die Prüfung der Gewichte niemals unterlassen darf, wenn sie auch aus einer berühmten Werkstätte hervorgegangen sind. Die Erfahrung hat mich gelehrt, dass man auch unter solchen oft ziemlich ungenaue, ja völlig unbrauchbare findet. — Beim Ankauf wahrhaft guter Gewichte lasse man sich durch den Preis, wenn er auch hoch ist, nicht zurückschrecken, denn gute Gewichte sind viel, ungenaue nichts werth *).

§. 9.

c. Das Wägen.

Es wird unten von den besonderen Methoden gesprochen werden, welche beim Abwägen verschiedenartiger Substanzen zu befolgen sind; hier handeln wir nur von dem Wägen als solchem.

Man kann zwei verschiedene Methoden anwenden, um das Gewicht

*) Vergl. hierzu: W. Crookes, über die Adjustirung chemischer Gewichte (Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 431) und K. L. Bauer, über die Reduction feiner Gewichtssätze (ebendaselbst S. 390).

eines Körpers zu bestimmen; die eine könnte man directe Wägung nennen, die andere heisst Wägung durch Substitution.

Bei der directen Wägung kommt die Substanz auf die eine Wagschale zu liegen, das Gewicht auf die andere; es ist dabei mancherlei zu beobachten.

Wenn eine Wage ganz gleicharmig und die Schalen völlig gleich sind, so ist es gleichgültig, auf welche Seite man bei verschiedenen, zu einem Versuch gehörigen Wägungen die Substanz legt. Man kann sie jetzt auf der rechten, dann auf der linken Seite wägen ohne Nachtheil. Ist aber eine oder die andere der angegebenen Bedingungen nicht erfüllt, so muss die Substanz immer auf dieselbe Schale gelegt werden, wenn man richtig wägen will.

Setzen wir den Fall, wir wollten 1 Gramm einer Substanz abwägen und dieselbe dann in zwei gleiche Theile theilen. Unsere Wage aber sei zwar im Gleichgewicht, aber ungleicharmig, so zwar, dass der linke Schenkel 99 Millimeter, der rechte 100 Millimeter lang sei. Wir legen zuerst auf die linke Schale ein Grammgewicht und bringen dann auf die rechte Schale Substanz bis zum Gleichgewicht.

Nach dem Satze: „am Hebel sind die Massen im Gleichgewicht, wenn die Producte derselben in ihre Entfernungen vom Unterstützungspunkte gleich sind," haben wir demnach auf der rechten Schale 0,99 Gramm Substanz, denn $99 \cdot 1{,}00 = 100 \cdot 0{,}99$.

Wenn wir nun, um die Hälfte abzuwägen, auf die linke Schale 0,5 Grm. legen und von der auf der rechten befindlichen Substanz bis zum Gleichgewicht wegnehmen, so bleiben darauf 0,495, und ebensoviel haben wir weggenommen, das heisst mit anderen Worten, wir haben unseren Zweck in Bezug auf relative Gewichtsgrössen vollkommen erreicht, und dass es auf absolute bei wissenschaftlichen Arbeiten in der Regel nicht ankommt, haben wir bereits oben erwähnt. — Legten wir aber, um die Hälfte abzuwägen, auf die rechte Schale 0,5 Grm. und brächten von den 0,99 Grm. der abgewogenen Substanz auf die linke bis zum Gleichgewicht, so hätten wir darauf 0,505 Grm.; denn

$$100 \cdot 0{,}500 = 99 \cdot 0{,}505.$$

Wir hätten also 0,505 — 0,495, d. i. 0,010 Grm. falsch gewogen.

Wenn eine Wage gleicharmig, aber nicht genau im Gleichgewicht ist, so kann auf derselben nur dann eine Substanz richtig abgewogen werden, wenn man dieselbe in einem Gefässe wägt (siehe §. 10. 6). Dass man hierbei die Gewichte immer auf dieselbe Schale legen müsse, und dass die Differenz der Schalen sich während einer Versuchsreihe nicht ändern dürfe, liegt auf der Hand.

Aus dem Gesagten ergeben sich zwei Regeln:

1) Man gewöhne sich daran, die Substanz beim Wägen immer auf dieselbe Schale, und zwar am bequemsten auf die linke, zu legen.

2) Es ist, wenn man eine Wage zum alleinigen Gebrauch hat und demnach sicher sein kann, dass sich während der Dauer einer Ana-

lyse in keiner Weise etwas daran ändert, nicht nothwendig, sie am Anfang genau ins Gleichgewicht zu bringen; während dies ohne Widerrede geschehen muss, wenn in Bezug auf den Gleichgewichtszustand der Wage dadurch, dass Viele daran wägen, eine Veränderung vorgehen kann.

Nicht allein relativ, sondern auch absolut genaue Wägungen erhält man durch die Substitutionswägung. Es ist hierbei völlig gleichgültig, ob die Wage ganz gleicharmig ist oder nicht, ebenso ob die Schalen gleich oder ungleich schwer sind.

Um sie auszuführen, bringt man das Abzuwägende, sagen wir einen Platintiegel, auf die eine Schale, auf die andere eine beliebige Tara bis zum völligen Gleichgewicht, alsdann nimmt man den Tiegel weg und legt an seine Stelle Gewichte bis zum Gleichgewicht. Man ersieht auf den ersten Blick, dass die aufgelegten Gewichte jedenfalls das wirkliche Gewicht des Tiegels mit absoluter Schärfe angeben. Bei Wägungen, die eine möglichst grosse Genauigkeit erfordern, z. B. bei Atomgewichtsbestimmungen, bedient man sich immer dieser Methode. Ihre Ausführung kann man abkürzen, wenn man sich eine ihrem Wirkungswerthe auf der einen, sagen wir der rechten, Schale nach genau bekannte Tara für die linke hält, welche schwerer ist als die abzuwägende Substanz. Man ersieht leicht, dass man durch Abziehen der zu letzterer bis zum Gleichgewicht zu legenden Gewichte von dem bekannten Gewicht der Tara die absolute Gewichtsgrösse der Substanz und zwar durch eine Wägung erfährt. Denken wir uns z. B. die linke Schale mit einer solchen Tara belastet, welche völliges Gleichgewicht herstellt, wenn auf die rechte 50 Grm. gelegt werden. Wir bringen auf diese einen Platintiegel und legen Gewichte zu bis zum Gleichgewicht, beispielsweise 10 Grm. — Tiegel und Gewichte sind also dann genau gleich 50 Grm. und der Tiegel wiegt 50 — 10, d. i. 40 Grm.

§. 10.

Als wohl zu beachtende Regeln beim Wägen erwähne ich folgende:

1) Die Wage ist in einem trockenen, gegen Säuredämpfe u. dergl. geschützten Raume, welcher wo möglich directer Sonnenbestrahlung nicht ausgesetzt ist, auf vollkommen fester Grundlage in der Weise aufzustellen, dass das neben ihrer Säule angebrachte Pendel senkrecht hängt. Wird das Zimmer geheizt, so muss sich die Wage genügend weit vom Ofen befinden, damit nicht ein Theil derselben wärmer werde als der andere.

2) Wenn man bei dem Auflegen der Gewichte das Ziel schnell und sicher erreichen will, muss man dabei nicht bald ein grosses, bald ein kleines Gewicht probiren, sondern streng systematisch verfahren, so dass man das zu findende Gewicht in immer engeren Grenzen kennen lernt, bis man es zuletzt genau hat. Ein Tiegel wiegt z. B. 6,627 Grm. Wir legen auf die andere Schale 10 Grm. Es

ist zu viel, die nachfolgende Grösse 5 Grm. ist zu wenig, jetzt 7 Grm. zu viel, dann 6 Grm. zu wenig, 6,5 zu wenig, 6,7 zu viel, 6,6 zu wenig, 6,65 zu viel, 6,62 zu wenig, 6,63 zu viel, 6,625 zu wenig, 6,627 recht. Ich habe, um das Princip klar zu machen, einen möglichst complicirten Fall gewählt; ich kann aber bestimmt versichern, dass man durch diese Art des Gewichtauflegens im Durchschnitt in der halben Zeit wägt, als wenn man ohne Regel probirt. Zu einer Wägung bis auf $\frac{1}{10}$ Milligramm genau braucht man nach diesem Verfahren auf einer nicht allzu langsam schwingenden Wage bei einiger Uebung nie länger als ein paar Minuten.

3) Es ist bei gleicher Genauigkeit überaus viel bequemer und fördernder, die Milligramme und deren Bruchtheile durch ein an, beziehungsweise zwischen den Theilstrichen des Wagbalkens aufzuhängendes Centigrammhäkchen, als durch unmittelbares Auflegen von Milligrammgewichten zu bestimmen (vergl. §. 6. 6).

4) Beim Aufschreiben der Gewichte kann man nicht vorsichtig genug sein. Zweckmässig ist es, die Aufschreibung zuerst nach den Lücken im Gewichtskästchen vorzunehmen und sie sodann beim Abnehmen der Gewichte von der Wage und Einlegen ins Kästchen zu controliren. — Beim Aufschreiben gewöhne man sich von vornherein daran, die Zahlen so zu setzen, dass die untere von der oberen abgezogen wird, nicht umgekehrt. Also z. B. Tiegel + Substanz in die obere, Tiegel leer in die untere Linie.

5) An der Wage darf nie irgend eine Veränderung (Darauflegen des zu Wägenden, Auflegen oder Wegnehmen von Gewichten) vorgenommen werden, wenn sie nicht arretirt ist; im anderen Falle würde sie in kurzer Zeit verdorben sein.

6) Eine Substanz darf nie, es müsste denn ein Stückchen Metall oder dergleichen sein, unmittelbar auf die Wage gelegt werden, sondern alles Abwägen geschieht in passenden Gefässen von Platin, Silber, Glas, Porzellan etc., nie auf Papier oder einer Karte, da diese durch Anziehen von Feuchtigkeit ihr Gewicht fortwährend verändern. — Die gewöhnlichste Methode des Abwägens besteht darin, dass man zuerst den Tiegel, überhaupt das Gefäss, wägt, dann die Substanz in denselben bringt, wieder wägt, und das erste Gewicht von dem letzten abzieht. In manchen Fällen, namentlich wenn man mehrere Portionen von einer und derselben Substanz abzuwägen hat, bestimmt man zuerst das Gewicht des Gefässes sammt der Substanz, schüttet dann von derselben eine gewisse Portion heraus, wägt wieder und findet so das Gewicht des Herausgeschütteten als Gewichtsabnahme.

7) Substanzen, welche leicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, müssen immer in verschlossenen Gefässen (in einem bedeckten Tiegel, zwischen zwei Uhrgläsern, in einem verstopften Glasröhrchen) ab-

gewogen werden. Flüssigkeiten wägt man in mit Glasstöpseln verschlossenen Fläschchen.

8) Ein Gefäss darf niemals gewogen werden, wenn es noch warm ist, weil es in dem Falle immer und zwar aus zwei Gründen zu leicht wiegt. Einmal nämlich verdichtet jeder Körper auf seiner Oberfläche eine gewisse Portion Luft und Feuchtigkeit, deren Menge abhängig ist von der Temperatur und dem Feuchtigkeitszustande der Luft, wie auch von der Temperatur des Körpers selbst. Hat man nun einen Tiegel am Anfang kalt gewogen, wägt ihn später mit Substanz warm und rechnet die Differenz als Gewicht der Substanz, so bekommt man dasselbe zu klein, weil man für den Tiegel zu viel abzieht. — Die zweite Ursache ist die, dass von einem warmen Körper fortwährend die umgebende Luft erwärmt, dadurch aber leichter wird und aufsteigt. Indem nun die kalte Luft nachdringt, entsteht ein Luftstrom, der die Wagschale hebt und demnach leichter erscheinen lässt als sie wirklich ist.

9) Wenn man bedenkt, dass, sofern man an die beiden Endschneiden einer Wage an dünnen gleichschweren Drähten an die eine 10 Gramm Platin, an die andere 10 Gramm Glas hängt (so dass also Gleichgewicht stattfindet) und jetzt den Platin- und Glaskörper in Wasser ganz einsenkt, alsdann das Gleichgewicht nicht bleiben kann, weil jetzt nur die Differenz der 10 Gramm und des verdrängten Wassers (welches beim Glas weit mehr beträgt als beim Platin) als Gewicht wirkt, so muss man einsehen, dass alle Wägungen, welche wir in der Luft vornehmen, ebenfalls mit einem Fehler behaftet sind, sofern die Volumina des Gewogenen und der Gewichtsstücke nicht gleich sind. Dieser Fehler ist aber wegen des im Verhältniss zu festen Körpern geringen specifischen Gewichts der Luft so unbedeutend, dass er bei allen gewöhnlichen analytischen Versuchen vernachlässigt werden kann; bei absolut genauen hingegen bringt man die Volumina der Körper mit in Rechnung, addirt das Gewicht der entsprechenden Lufträume zu der Grösse des Gewichts und des Gewogenen und reducirt so die Gewichte auf den leeren Raum.

§. 11.

2. Die Volumbestimmung.

Gemessen werden bei analytisch-chemischen Arbeiten in der Regel nur Gase und Flüssigkeiten. Das Messen der ersteren ist durch Bunsen, durch Regnault und Reiset, durch Frankland und Ward, Williamson und Russell und Andere so sehr vervollkommnet worden, dass seine Genauigkeit die des Wägens erreicht. So genaue Messungen erfordern aber einen Aufwand von Zeit und Sorgfalt, welchen man nur den feinsten wissenschaftlichen Untersuchungen zuwenden kann*).

*) Eine genaue Darstellung von Bunsen's Methode findet sich im Handwörterbuche der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, II, 1053 (Artikel

Das Messen der Flüssigkeiten bei Analysen ist zuerst von Descroizilles (Alkalimeter, 1806) angewendet worden. Gay-Lussac hat dasselbe wesentlich verbessert und bereits auf die höchste Stufe der Vollkommenheit gebracht (Abmessen der Kochsalzlösung bei der Silberprüfung auf nassem Wege). In der neueren Zeit hat sich namentlich F. Mohr*) mit der Herstellung guter und bequemer Messapparate beschäftigt und den bereits üblichen die praktische Quetschhahnbürette hinzugefügt. — So sehr aber auch das Messen der Flüssigkeiten vervollkommnet worden ist, so wird es die Genauigkeit des Wägens doch nie erreichen. Da sich aber die hieraus ergebenden Unrichtigkeiten durch geeignete Verdünnung der zu messenden Flüssigkeiten meist ganz unschädlich machen lassen, so hat sich das Messen der Flüssigkeiten auch bei den genauesten wissenschaftlichen Untersuchungen volle Geltung erworben. Es empfiehlt sich dem Wägen gegenüber durch grosse Zeitersparniss.

Die Genauigkeit aller Messungen hängt einmal ab von den Messgefässen, dann von der Art des Messens.

§. 12.

a. Das Messen der Gase.

Zum Messen der Gase bedient man sich starker, auf einer Seite rund zugeschmolzener, graduirter Glasröhren von grösserem oder geringerem Inhalte.

Man ist für die bei Elementaranalysen organischer Körper, wie bei Analyse der atmosphärischen Luft für praktische Zwecke, vorkommenden Gasmessungen hinlänglich ausgerüstet, wenn man Röhren in folgender Auswahl besitzt.

1) Eine 150 bis 250 Cubikcentimeter fassende Glasglocke von etwa 4 Centimeter Durchmesser, eingetheilt in Cubikcentimeter.

Eudiometer von Kolbe) und Bd. I, 2. Aufl. 930. (Artikel Analyse, volumetrische für Gase von Kolbe und Frankland); ferner erschien eine neue Zusammenstellung derselben von Bunsen selbst, unter dem Titel „Gasometrische Methoden" von Robert Bunsen, Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1857, eine willkommene Gabe für Alle, die sich mit Gasanalyse beschäftigen wollen. — Die Methoden der Gasmessung von Regnault und Reiset, sowie von Frankland und Ward unterscheiden sich von der durch Bunsen verbesserten gewöhnlichen Methode wesentlich dadurch, dass bei jenen die Messröhren in mit Wasser gefüllten Cylindern stehen, wodurch die Temperatur des Gases in wenigen Minuten auf die des Wassers gebracht und somit die zu einer Gasanalyse erforderliche Zeit bedeutend abgekürzt wird. Bei dem Frankland-Ward'schen Apparate ist die Bestimmung der Gasvolumina auch unabhängig vom Druck der Atmosphäre. — Beide Methoden erfordern natürlich complicirtere und kostspieligere Apparate. Dieselben sind abgebildet und genau beschrieben in dem bereits citirten Artikel des Handwörterbuchs von Frankland. Der gasometrische Apparat von Williamson und W. J. Russell findet sich beschrieben Journ. of the chem. soc. 17. 238 und die Modification desselben von W. J. Russell ebendaselbst [II] 6. 128, auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 7, 454.

*) Lehrbuch der Titrirmethode von Dr. Fr. Mohr, Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1855. Dritte Aufl. ebendaselbst 1870.

2) Fünf bis sechs Glasröhren von 30 bis 40 Cubikcentimeter Inhalt und etwa 12 bis 15 Millimeter Durchmesser im Lichten, eingetheilt in $^1/_5$ Cubikcentimeter.

Die Dicke der Wandungen bei den genannten Röhren sei nicht zu gering, sonst zerbrechen sie, namentlich bei Messungen über Quecksilber, leicht. Sie betrage bei 1) etwa 3 Millimeter, bei 2) etwa 2 Millimeter.

Die Hauptsache bei diesen Messinstrumenten ist, dass sie vollkommen richtig eingetheilt sind; denn hiervon ist die Genauigkeit der Resultate unmittelbar abhängig.

Ich unterlasse es zu beschreiben, in welcher Weise man sich geeignete Röhren selbst kalibriren kann, indem ich auf Berzelius' „Lehrbuch der Chemie" 4. Aufl. Bd. 10. Artikel Messen, sowie Faraday's „Chemische Manipulationen", Artikel Hohlmaasse, verweise, und gehe gleich zu der Prüfung der Messröhren über.

Bei einer solchen Prüfung sind drei Fragen in Betracht zu ziehen.

1) Stimmen die Grade einer Röhre unter einander überein?

2) Stimmen die Grade jeder einzelnen Röhre mit denen der anderen überein?

3) Stimmen die Volumina, welche durch die Grade ausgedrückt werden, mit den Gewichten überein, welche man hat?

Diese drei Fragen werden durch folgende Versuche beantwortet.

a. Man bringt die Röhre in senkrechte Lage, giesst genau abgemessene kleine Quecksilbermengen ein, bis zuletzt die Röhre angefüllt ist, und beobachtet genau (die Regeln beim Ablesen der Grade siehe unten), ob die Graduirung den eingegossenen gleichen Quecksilberräumen proportional ist. — Zum Abmessen bedient man sich eines an einem Ende zugeschmolzenen, am anderen wohl abgeschliffenen Glasröhrchens. Man füllt es durch Eintauchen unter Quecksilber mit der Vorsicht, dass keine Luftbläschen darin bleiben, zum Ueberfliessen, und entfernt den Ueberschuss durch Auflegen und Andrücken einer kleinen Glasplatte*).

b. Man misst in einer der engen Röhren nach einander verschiedene Quantitäten von Quecksilber ab, giesst sie in die anderen Röhren und beobachtet, ob der durch dieselbe Menge Flüssigkeit erfüllt werdende Raum bei allen durch die Theilstriche übereinstimmend angezeigt wird.

Zeigen sich Röhren bei diesen Versuchen als gut, so sind sie zu allen Analysen, bei denen nur die relativen Volumina verschiedener Gase bestimmt werden sollen, geradezu anwendbar, will man sie aber bei Versuchen gebrauchen, bei denen aus dem Volumen eines Gases dessen Gewicht berechnet werden soll, so muss noch die obige Frage 3) beantwortet werden. Zu diesem Behufe füllt man

*) Da man hierbei Erwärmung des Metalles zu vermeiden hat, so ist es zweckmässig, das Röhrchen nicht mit der Hand in das Quecksilber einzutauchen, sondern es in einen kleinen hölzernen Halter einzuspannen.

c. die leer gewogene Röhre bis an den letzten Theilstrich mit destillirtem Wasser von + 17,5° C. = 14° R. und bestimmt dessen Gewicht.

Stimmen die Röhren mit den Gewichten überein, so müssen je 100 CC. Wasser von 17,5° C. 99,78 Gramm wiegen*). Stimmen sie nicht überein, gleichgültig ob den Gewichten oder den Messröhren eine falsche Einheit zu Grunde liegt, so müssen die bei Analysen erhaltenen Maasse nach dem gefundenen Verhältnisse reducirt werden, bevor man das Volumen des Gases auf Gewicht berechnet. Hätten z. B. 100 CC. 100 Gramm gewogen, so sind — angenommen die Gewichte seien richtig — die CC. der Messröhre zu gross und man hat, um z. B. 100 derselben auf richtige CC. umzurechnen, den Ansatz zu machen

Fig. 3.



Fig. 4.



$$99{,}78 : 100 = 100 : x.$$

Für eigentliche Gasanalysen bedarf man vor Allem, wenn man solche nach Bunsen's Methoden (die sich durch Genauigkeit und Einfachheit auszeichnen) ausführen will, eines geeigneten Eudiometers. Bunsen's Eudiometer, Fig. 3, ist eine 500 bis 600 Millimeter lange Glasröhre von möglichst gleicher Weite, deren innerer Durchmesser 20 Millimeter beträgt; die Dicke des Glases überschreitet nicht 2 Millimeter. Am oberen zugeschmolzenen Ende befinden sich in zwei einander gegenüberstehenden Punkten feine eingeschmolzene Platindrähte, welche inwendig so umgebogen sind, dass sie sich dicht an die Wand des Eudiometers anlegen, und in der Spitze desselben bis auf 1—2 Millimeter einander nähern.

Diese Röhre ist mit einer Millimetereintheilung versehen, welche derselben mittelst einer sinnreich construirten Theilmaschine gegeben wird. Welchen Raumtheilen die einzelnen Theilstriche entsprechen, wird alsdann durch Einmessen gleicher Quecksilbervolumina bestimmt und auf einer Tabelle notirt. — Diese Einrichtung der Messgefässe ist unstreitig die genaueste.

Ausser diesem grösseren Eudiometer bedarf man noch einer kürzeren, ebenfalls mit Millimetereintheilung versehenen, am unteren Ende etwas umgebogenen Messröhre, Fig. 4. Ihre Länge betrage 250 Millimeter, ihr innerer Durchmesser 20, die Glasdicke 2 Millimeter.

Die Bunsen'sche Methode der Gasanalyse erfordert ein nach Norden gelegenes Laboratorium mit gleichförmiger Temperatur und nimmt wegen

*) Man beachte, dass ein Gramm gleich dem Gewichte eines Cubikcentimeters Wasser im luftleeren Raum bei + 4° C. ist.

der langsamen Abkühlung der zu messenden Gase ziemlich viel Zeit in Anspruch. Um dieselbe auch Solchen zugänglich zu machen, welchen ein geeignetes Gaslaboratorium nicht zu Gebote steht, und um das Verfahren abzukürzen, räth O. Kersten*) das Bunsen'sche Eudiometer mit einem Schraubenverschluss zu versehen, wie er beim Bunsen'schen Absorptiometerrohre angewandt wird**), und dann die Ablesung nach Einsenken des Eudiometers in Wasser vorzunehmen. — Der gleiche Zweck wird auf eine andere Art bei dem von J. P. Cooke empfohlenen Eudiometer erreicht***).

Beim Messen der Gase kommen folgende Punkte in Betracht:

1) Richtiges Ablesen; 2) die Temperatur des Gases; 3) der Druck, unter dem es sich befindet; 4) der Umstand, ob es trocken oder feucht ist. Die drei letzten Punkte verstehen sich leicht, wenn man sich erinnert, dass eine und dieselbe Gewichtsmenge eines Gases durch eine Veränderung der Temperatur, durch veränderten Druck, wie durch geringere oder grössere Tension beigemischten Wasserdampfes eine bedeutende Volumveränderung erleidet.

§. 13.

1) Richtiges Ablesen.

Wenn man Quecksilber in eine Röhre schüttet, so steht es darin, seiner Cohäsion halber, mit einer convexen Oberfläche; am auffallendsten ist dies bei engen Röhren. — Wasser hingegen zeigt eine concave Oberfläche, indem es sich an den Glaswänden ein wenig hinaufzieht. Diese beiden Umstände erschweren das genaue Ablesen. — Unter allen Verhältnissen bringt man dabei die Röhre in senkrechte Lage und das Auge mit der Oberfläche der Flüssigkeit in eine Ebene. Ersteres wird erreicht, indem man nach zwei in einiger Entfernung vom Cylinder, sowie in gehörigem Abstande von einander aufgehängten Lothen, oder nach so gelegenen senkrechten Thür- oder Fensterkanten visirt; Letzteres, indem man dem Gesichte gegenüber einen Spiegelstreifen fest an das Rohr anlegt und genau über die Fläche der Flüssigkeit den Mittelpunkt des Auges im Spiegel fixirt. Hat so das Auge die richtige Stellung angenommen, so wird der Spiegel entfernt und abgelesen.

Statt der Spiegelablesung macht Bunsen gewöhnlich von einem in verticaler Richtung beweglichen, horizontal gerichteten Fernrohre Gebrauch, welches vier bis sechs Schritte vom Eudiometer entfernt aufgestellt ist. Diese Vorrichtung gewährt, abgesehen davon, dass sich die

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 281.

**) Bunsen, Gasometr. Meth. S. 147.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 86.

Ablesungen durch das Fernrohr mit viel grösserer Leichtigkeit ausführen lassen, bei Messung von Gasen den grossen Vortheil, dass der Beobachter sich in weiterer Entfernung von diesen befindet und somit nicht wie bei der Spiegelablesung eine Ausdehnung der Gase durch seine Nähe zu befürchten hat.

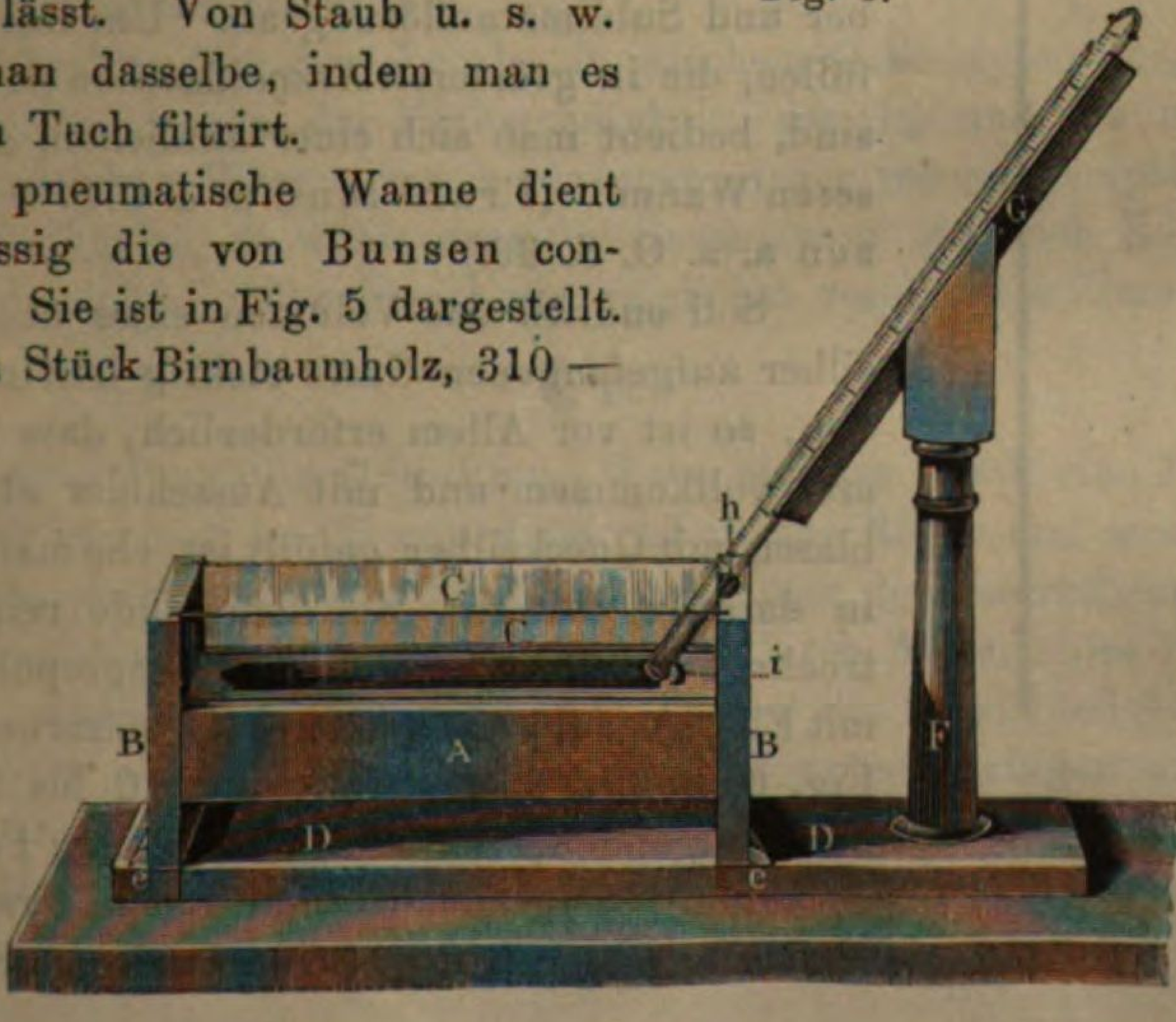
Liest man über Wasser ab, so hat man die Mitte der durch das am Glase sich hinaufziehende Wasser gebildeten dunklen Zone als wirkliche Oberfläche anzunehmen, — bei Quecksilber hingegen die Ebene, welche zwischen dem Scheitelpunkt der convexen Oberfläche und den Punkten, an denen sie das Glas berührt, in der Mitte liegt. Es können jedoch so nur annähernde Resultate erhalten werden.

Wirklich genaue Ablesungen lassen sich über Wasser und anderen das Glas benetzenden Flüssigkeiten gar nicht ausführen, wohl aber über Quecksilber, wenn man den Fehler des Meniscus bestimmt und beim Ablesen über die Kuppe des Quecksilbers visirt. — Die Bestimmung des Fehlers geschieht ein- für allemal für jede Messröhre, indem man sie zum Theil mit Quecksilber füllt und dessen Stand über die Kuppe hin abliest. Man giesst alsdann einige Tropfen Quecksilberchloridlösung darauf, wodurch sogleich die Convexität aufgehoben wird, beobachtet wieder und findet so die Differenz. Da beim Kalibriren die Röhre aufrecht, beim Messen von Gasen verkehrt steht, so muss jedem beobachteten Gasvolumen der doppelte Betrag der beobachteten Differenz zugezählt werden.

Das bei Gasmessungen anzuwendende Quecksilber muss rein, namentlich von Blei und Zinn, welche ihm die Eigenschaft ertheilen, an Glas zu adhäriren, möglichst frei sein. Sind dieselben zugegen, so entfernt man sie am leichtesten dadurch, dass man das Quecksilber in einer flachen Schale mit verdünnter Salpetersäure übergiesst und unter häufigem Umrühren einen Tag lang damit in Berührung lässt. Von Staub u. s. w. befreit man dasselbe, indem man es durch ein Tuch filtrirt.

Als pneumatische Wanne dient zweckmässig die von **Bunsen** construirte. Sie ist in Fig. 5 dargestellt. *A* ist ein Stück Birnbaumholz, 310 —

Fig. 5.



350 Millimeter lang, 80 — 86 Millimeter breit; die in dasselbe eingestemmte Höhlung ist 240 — 250 Millimeter lang, 50 Millimeter breit und ebenso tief. Die Bodenfläche des hohlen Raumes ist rund, mit Ausnahme eines Stückes an einem Ende, wo eine 32 Millimeter breite und 50 Millimeter lange Fläche vollkommen eben ist. Auf diese ist eine 3 Millimeter dicke Platte von vulkanisirtem Kautschuk fest aufgekittet. An *A* sind zwei Endstücke *B B*, 19 Millimeter dick, 100 — 110 Millimeter breit und 150 — 155 Millimeter hoch, innigst befestigt, welche unten als Stützen für *A*, und oben gleichsam als Enden einer weiteren Wanne dienen, deren Seitenwände von den starken in *A* und *BB* fest eingekitteten Glasscheiben *CC* gebildet werden. Die Glasscheiben sind 310 — 320 Millimeter lang und 55 Millimeter hoch; sie sind schwach geneigt, so dass sie an der unteren Kante 67 — 70 Millimeter, an der oberen 85 Millimeter auseinanderstehen. Die Wanne steht auf dem hölzernen Gestell *DD* und ist darauf durch die Holzstreifen *ee* befestigt. Eine verticale Säule *F*, die auf *D* geschraubt ist, trägt die geneigte, mit Filz ausgekleidete Rinne *G* und dient zur Unterstützung der Messröhre während des Einleitens von Gasen etc. — *h* ist ein runder geneigter Ausschnitt in *B*, der zum bequemen Anlegen der Röhre dient; *i* ist ein Einschnitt, in welchem das untere Ende der Messröhren so aufliegt, dass es nicht in den tieferen Theil der Wanne fallen kann. Zum Gebrauch wird die Wanne bis auf einen Zoll vom oberen Rande der Glasplatten *CC* mit Quecksilber gefüllt, wozu ungefähr 30 — 35 Pfund erforderlich sind. — Damit das Quecksilber an den Holzwänden adhärirt, reibt man letztere zuerst feucht und dann trocken mit Quecksilber und Sublimatauflösung ab. Um Gase überzufüllen, die in grösseren Arzneiflaschen aufgefangen sind, bedient man sich einer ähnlichen, aber grösseren Wanne. (Frankland a. a. O. S. 940, Bunsen a. a. O. S. 36.)

Fig. 6.



Fig. 7.



Soll endlich das Volumen eines über Quecksilber aufgefangenen Gases richtig bestimmt werden, so ist vor Allem erforderlich, dass das Rohr erst vollkommen und mit Ausschluss aller Luftblasen mit Quecksilber gefüllt ist, ehe man das Gas in dasselbe bringt. Zu dem Ende reinigt und trocknet man die mit Wasser ausgespülte Röhre mit Fliesspapier vermittelst eines hölzernen Stabes, Fig. 6, dessen oberes Ende mit 10 bis 20 etwas hervorragenden, zum Festhalten einer Papierumwickelung dienenden Drahtstiftchen versehen ist. Man achte darauf, dass keine Papierfäserchen zu-

rückbleiben. Das Füllen mit Quecksilber geschieht mit Hülfe des Trichters Fig. 7, welcher mit Quecksilber gefüllt erhalten und dessen langer, mit enger Ausflussöffnung versehener Stiel bis auf den Boden der zu füllenden Röhre gesenkt wird. Das so von unten einfliessende Metall legt sich spiegelblank an die Glaswände an (Bunsen a. a. O. S. 38). In Ermangelung eines Trichters, wie ihn die Abbildung zeigt, schmilzt man an eine unten verengte Glasröhre oben einen kleinen Trichter an.

§. 14.

2. Einfluss der Temperatur. Die Temperatur zu messender Gase bestimmt man entweder, indem man sie auf gleichen Wärmegrad mit der Sperrflüssigkeit oder, bei zugeschraubtem Eudiometer, mit dem Wasser bringt, welches in dem zum Abkühlen der Röhre bestimmten weiten Glascylinder sich befindet, und die Temperatur der Flüssigkeit misst, oder indem man ein empfindliches Thermometer neben dem zu messenden Gase aufhängt und dessen Stand beobachtet.

Gestatten es die Gefässe, dass man die Messröhre ganz in eine Flüssigkeit untertaucht, so wird hierdurch eine übereinstimmende Temperatur am leichtesten und schnellsten hergestellt; im anderen Falle muss man nach jeder vorgenommenen Manipulation eine halbe, und nach mit starker Erwärmung verbundenen Operationen eine ganze Stunde warten, ehe man den Stand des Quecksilbers in der Messröhre und im Thermometer beobachtet.

Man hat ferner darauf zu achten, dass das auf gleiche Temperatur gebrachte Gas beim Ablesen nicht wieder ausgedehnt werde. Man vermeide daher alle in dieser Beziehung schädlichen Einflüsse und umfasse namentlich die Röhre (etwa beim Niederdrücken in der Sperrflüssigkeit) nicht mit der warmen Hand, sondern bediene sich hierzu nöthigenfalls einer hölzernen Klammer.

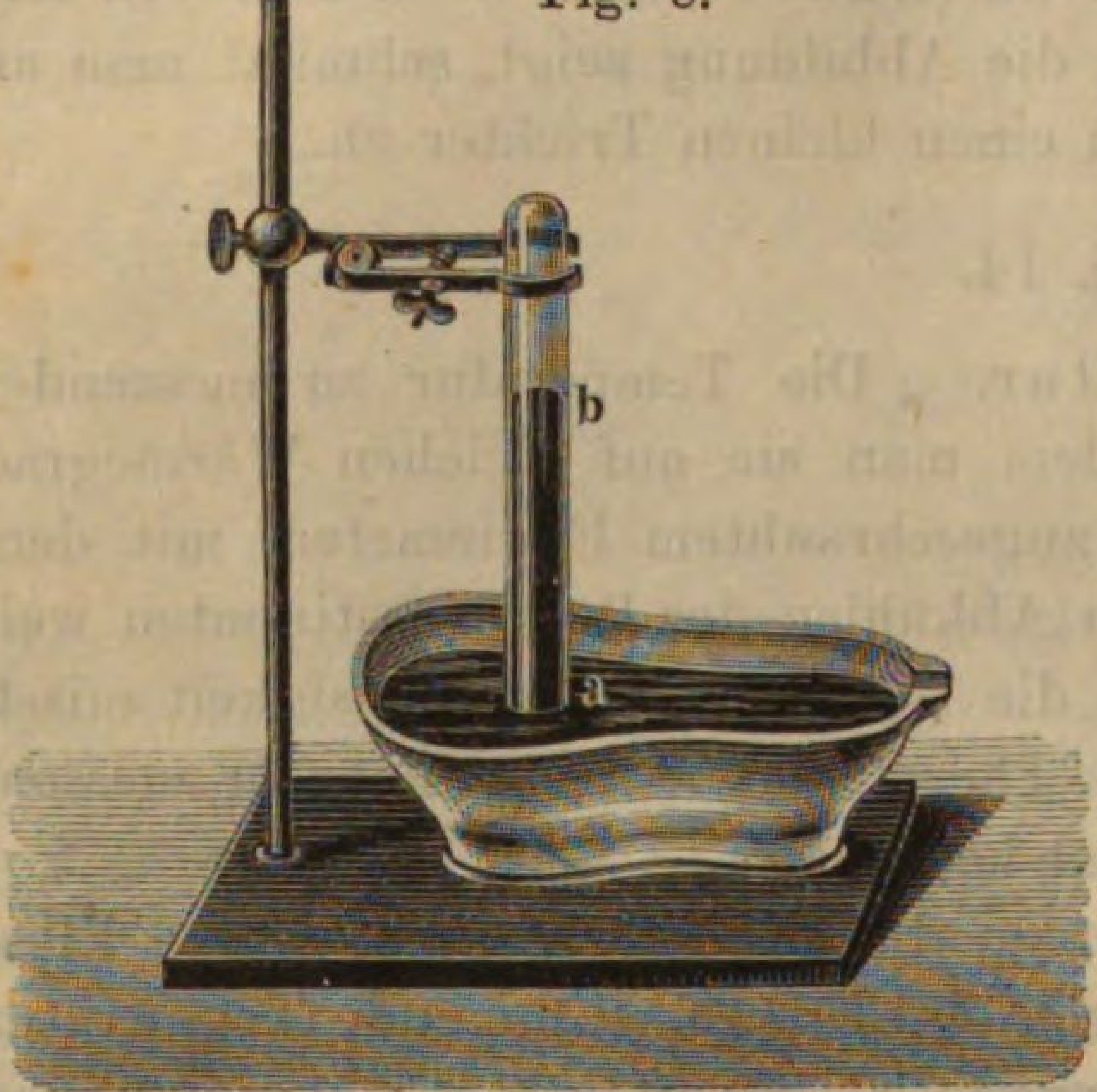
Da überhaupt in dem Locale, in welchem Gasanalysen vorgenommen werden sollen, wegen der Nothwendigkeit, das Gas und die umgebende Luft auf gleichen Wärmegrad zu bringen, jeder rasche Temperaturwechsel nachtheilig ist, so wähle man für Gasanalysen ein nach Norden gelegenes und gegen Sonneneinwirkung möglichst geschütztes Zimmer.

§. 15.

3. Einfluss des Druckes. Wenn ein Gas durch eine Flüssigkeit abgesperrt ist, und das Niveau dieser ist in der Röhre und ausser derselben gleich, so befindet sich das Gas bloss unter dem herrschenden Druck der Atmosphäre. Derselbe wird demnach durch Ablesen des Barometerstandes geradezu gefunden. Steht hingegen die Sperrflüssigkeit in der Röhre höher als ausserhalb, so ist das Gas unter geringerem, steht sie tiefer, unter grösserem Druck, als dem der herrschenden Atmosphäre. Der letztere Umstand lässt sich durch Heben der Röhre immer, der erstere jedoch durch Senken derselben nur dann beseitigen, wenn die die Sperr-

flüssigkeit enthaltende Wanne die geeignete Tiefe hat. Operirt man über Wasser, so lässt sich der genannte Gleichgewichtszustand meist ohne Schwierigkeit herstellen; ist aber das Gas durch Quecksilber abgesperrt, so ist dies namentlich bei weiten Röhren sehr häufig nicht wohl möglich (Fig. 8).

Fig. 8.



In diesem Falle befindet sich das Gas unter dem Drucke der Atmosphäre *minus* dem Drucke einer Quecksilbersäule von der Länge der Linie *ab*. Man findet denselben demnach, indem man die Länge der Linie *ab* möglichst genau misst und von dem gefundenen Barometerstand abzieht. Beträgt z. B. dieser 758^{mm} und ist die Linie $ab = 100^{mm}$, so befindet sich das Gas unter einem wirklichen Drucke von $758 - 100 = 658^{mm}$ Quecksilber.

Befindet sich über dem Quecksilber Wasser oder eine andere Flüssigkeit, z. B. Kalilauge, so verfährt man in der Regel so, als ob dies nicht der Fall wäre, indem man entweder das Quecksilber innen und aussen gleichstellt, oder die Differenz der Quecksilberoberflächen misst. Der Druck der Wasser- etc. Säule ist meist so unbedeutend, dass er vernachlässigt werden kann. Eigentlich muss er gemessen, nach dem specif. Gewicht der Flüssigkeit auf Quecksilberdruck reducirt und dieser von dem Barometerstand abgezogen werden. Man kann aber diese Correction in der Regel deshalb sparen, weil, wie schon oben erwähnt, ein ganz genaues Messen unter solchen Verhältnissen doch nicht möglich ist.

§. 16.

4. Einfluss der Feuchtigkeit. Wird ein mit Wasserdampf gesättigtes Gas gemessen, so erfährt man nicht unmittelbar sein wahres Volumen, weil das Wassergas vermöge seiner Tension auf die absperrende Flüssigkeit einen Druck ausübt. Da man aber die Tension des Wasserdampfes für die verschiedenen Temperaturen kennt, so lässt sich leicht die nothwendige Correction machen. Dies ist aber nur dann möglich, wenn das Gas wirklich gesättigt ist. Man hat also bei Gasmessungen darauf zu sehen, dass das Gas entweder mit Wasserdampf gesättigt oder ganz trocken ist.

Das Trocknen durch Quecksilber abgesperrter Gase bewerkstelligt man mittelst einer an einem Platindrahte befestigten Kugel von geschmolzenem Chlorcalcium. Man stellt eine solche dar, indem man den unten zu einem Häkchen gebogenen Platindraht in eine Pistolenkugelform von etwa 6^{mm} innerem Durchmesser schiebt und dann die Höhlung mit eben

zum Schmelzen erhitztem (von Aetzkalk freiem) Chlorcalcium vollgiesst. — Nach dem Erkalten entfernt man den angegossenen Hals mit einem Messer. — Soll nun ein Gas getrocknet werden, so schiebt man die Kugel mit Hülfe des Drahtes durch das Quecksilber hindurch in den Gasraum, lässt sie darin etwa eine Stunde und entfernt sie dann wieder aus dem nun völlig trocknen Gase. Während die Kugel im Gasraume ist, muss sich das Ende des Drahtes unter dem Quecksilber der Wanne befinden, sonst findet an dem vom Quecksilber nicht benetzten Drahte unfehlbar Diffusion des abgesperrten Gases und der äusseren Luft statt.

Wo es angeht, ist es bequemer, die Gase im feuchten Zustande zu messen. Bunsen bewerkstelligt die Sättigung mit Feuchtigkeit dadurch, dass er ein Wassertröpfchen von der Grösse einer Linse, welches an dem Ende eines Glasstabes hängt, mit diesem in die leere Messröhre einführt und im Kopfe derselben abstreift, ohne die Röhre im Uebrigen zu benetzen. Diese Wassermenge ist mehr als hinreichend, um bei gewöhnlicher Temperatur das nachher einzulassende Gas mit Wasserdampf zu sättigen.

Dass Gasvolumina nur dann verglichen werden können, wenn sie auf gleiche Temperatur, gleichen Druck und gleichen Feuchtigkeitszustand reducirt worden sind, erhellt aus dem oben Gesagten. In der Regel reducirt man sie auf 0°, 0,76 Meter Barometerstand und völlige Trockenheit. Wie dies geschieht und wie man aus dem Volumen der Gase ihr Gewicht findet, wird unten bei der Berechnung der Analysen gezeigt werden.

§. 17.

b. Das Messen von Flüssigkeiten.

Seit dem Aufschwunge, welchen die Maassanalyse erfahren hat, ist das Messen von Flüssigkeiten eine sehr häufig vorkommende Operation geworden. — Je nach dem zu erreichenden Zwecke bedient man sich dabei verschiedener Messgefässe. Die Zahl der in Vorschlag gekommenen ist allmählich so angewachsen, dass ich darauf verzichten muss, alle empfohlenen Formen und Einrichtungen zu besprechen. Ich werde vielmehr im Folgenden nur die beschreiben, die sich mir bei eigenem Gebrauche als die zweckmässigsten und besten bewährt haben, auf einige weiter in Vorschlag gekommene soll in Anmerkungen hingewiesen werden.

Ehe ich zur Besprechung der einzelnen übergehe, bemerke ich, dass man bei jedem Messgefässe genau zu unterscheiden hat, ob es auf Einguss oder auf Ausguss graduirt ist. Im ersten Falle fasst es so viele Cubikcentimeter Flüssigkeit, als die auf demselben angebrachten Marken besagen, im zweiten lässt es beim Entleeren so viel Cubikcentimeter Flüssigkeit ausfliessen. Hat man mit einem Messgefässe der ersten Art 100 CC.

einer bestimmten Flüssigkeit abgemessen, und will man sie vollständig in ein anderes Gefäss bringen, so muss das Messgefäss nach dem Entleeren nachgespült werden, während dies nicht geschehen darf, wenn man ein Messgefäss der zweiten Art angewandt hat.

α. Messgefässe, welche so viel Flüssigkeit fassen, als die auf denselben angebrachten Marken besagen. (Auf Einguss graduirte Messgefässe.)

aa. *Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.*

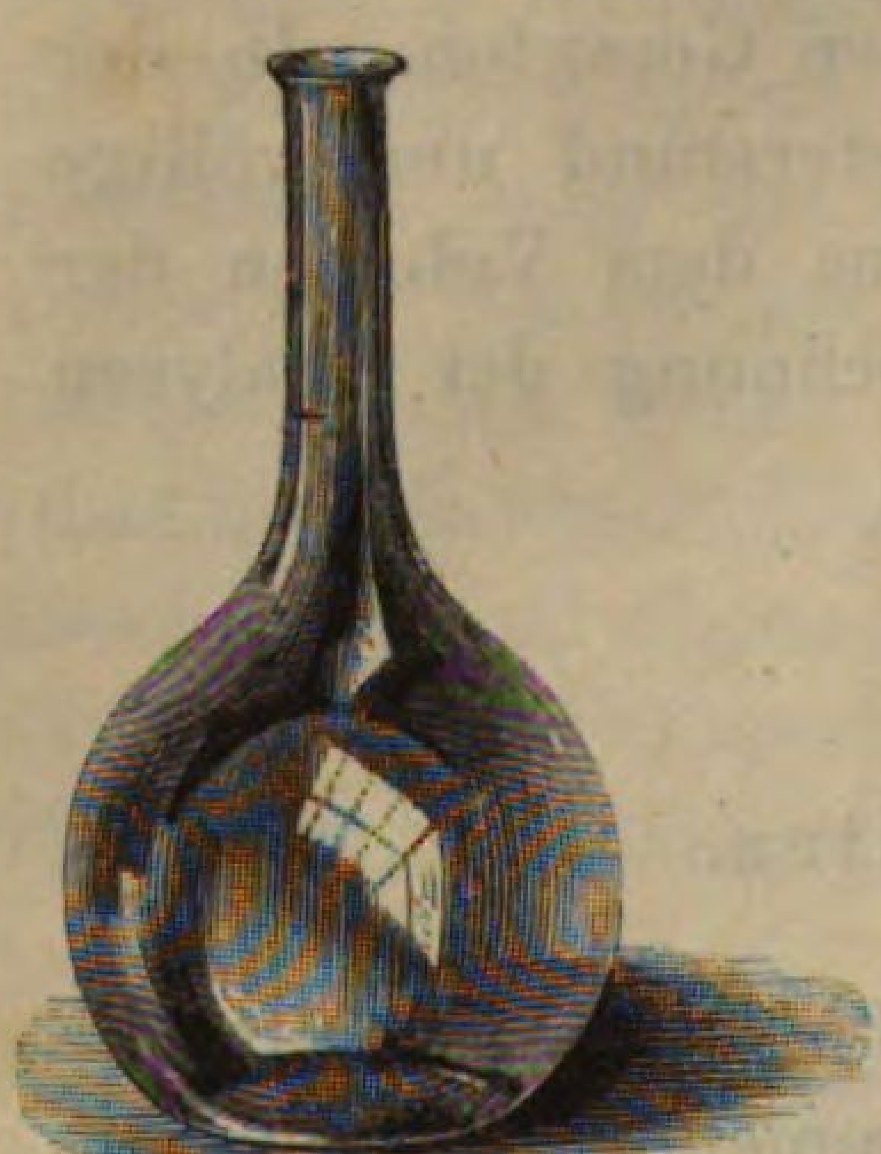
Zu diesem Zwecke gebraucht man

§. 18.

1. Die Messkolben.

Die zweckmässigste Form derselben stellt Fig. 9 dar. Man findet sie von verschiedenen Grössen im Handel, à 200, 250, 500, 1000, 2000 CC. etc. In der Regel sind sie nicht mit eingeschliffenen Glasstopfen versehen, doch ist dies für manche Zwecke empfehlenswerth. — Die Messkolben müssen gleichmässig dick im Glase und gut gekühlt sein, so dass man Flüssigkeiten darin erhitzen kann. Die Marke befinde sich im unteren Drittel oder mindestens in der unteren Hälfte des Halses.

Fig. 9.



Ehe man sich der Messkolben bedienen kann, müssen sie auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Es geschieht dies am einfachsten und sichersten in der Weise, dass man den innen und aussen völlig trockenen Kolben sammt 1000 Gramm beim Literkolben, 500 Grm. beim halben Literkolben etc. auf einer hinlänglich empfindlichen Wage mit Schroten und Stanniol ins Gleichgewicht bringt, den Kolben dann von der Wage wegnimmt und den auf einer horizontalen Tischplatte stehenden mit destillirtem Wasser von $+ 17{,}5^0$ C. $= 14^0$ R. so weit füllt, dass der untere Rand der dunklen Zone genau mit der markirenden Linie zusammenfällt. Nachdem man nun den Hals über der Marke vollkommen ausgetrocknet hat, bringt man den Kolben wieder auf die Wagschale, von der man das Gewicht entfernt hat. Zeigte die Wage vollkommenes Gleichgewicht, z. B. beim Literkolben, so wöge das Wasser genau 1000 Gramm, sinkt die Schale mit dem Kolben, so wiegt das Wasser mehr als 1000 Gramm, und zwar um so viel als die Gewichte besagen, welche man auf die andere Schale bis zum Gleichgewichte legen muss, — steigt dagegen die Schale mit dem Kolben, so wiegt das Wasser weniger als 1000 Grm., und zwar

um den Betrag der Gewichte, welche zur Herstellung des Gleichgewichtes zu dem Kolben gelegt werden müssen.

Beträgt das Gewicht des Wassers 1000 Grm. beim Literkolben, 500 Grm. beim Halbliterkolben etc., so sind die Messkolben richtig. Differenzen im Gewicht bis zu 0,100 Grm. beim Literkolben, bis 0,070 Grm. beim Halbliterkolben und bis zu 0,050 Grm. beim Viertelliterkolben kommen dabei nicht in Betracht, denn um soviel differiren die Wägungen, wenn man einen und denselben Kolben mit Wasser von derselben Temperatur mehrmals nach einander bis zur Marke füllt und jedesmal wägt.

Fasst der geprüfte Kolben nicht so viel Wasser, als er soll, so kann er möglichenfalls doch mit den übrigen Messgefässen übereinstimmen und sonach zu den meisten Zwecken vollkommen brauchbar sein. Ob solche Uebereinstimmung stattfindet, ersieht man daraus, dass die markirten Cubikcentimeter zu den gefundenen Wassergewichten in gleichem Verhältniss stehen. Fasste z. B. der Literkolben 998 Grm. Wasser von 17,5° C., und lässt eine 50 CC. Pipette 49,9 Wasser von 17,5° C. auslaufen, so stimmen beide unter einander überein, denn

$$1000 : 50 = 998 : 49,9.$$

Um einen Messkolben anzufertigen oder einen unrichtigen richtig zu markiren, verfährt man auf ganz gleiche Weise. Man tarirt den trockenen Kolben, wägt, wenn es ein Literkolben ist, 1000 Grm., wenn es ein Halb- oder Viertel-Literkolben ist, die Hälfte oder das Viertheil dieses Gewichtes destillirtes Wasser von 17,5° C. durch Substitution (§. 9) ein, stellt ihn auf eine feste, vollkommen wagerechte Unterlage, visirt richtig und bezeichnet den unteren Rand der dunklen Zone mit zwei kleinen Punkten, was mit Hülfe einer in dicken Asphaltfirniss oder dergl. getauchten Spitze leicht gelingt. Man giesst alsdann das Wasser aus, legt den Kolben bequem vor sich und ritzt mittelst eines Diamants einen feinen deutlichen Strich von einem Punkte zum anderen.

Zuweilen graduirt man auch Messkolben auf Ausguss. Doch lassen sich solche nur bei weniger genauen Messungen verwenden, indem die Quantität, Grösse und Art der Wassertropfen, welche im Bauche des Kolbens hängen bleiben, nicht unerheblich variiren, und somit bei wiederholten Abmessungen mit einem und demselben Kolben schon merkliche Abweichungen vorkommen können. Das Graduiren auf Ausguss oder das Prüfen so graduirter Kolben geschieht, indem man in dieselben Wasser giesst, dasselbe wieder entleert, die Kolben eine Minute lang austropfen lässt und dann das der Zahl der Cubikcentimeter entsprechende Gewicht destillirtes Wasser von 17,5° C. einwiegt.

Bei allen diesen Wägungen sind, wie ersichtlich, im Interesse erleichterter Ausführung die Bedingungen nicht eingehalten, unter denen der Literkolben 1000 wirklich genaue Kubikcentimeter fasst, d. h. die Wägungen sind weder mit Wasser von + 4° C. ausgeführt, noch auf luftleeren Raum reducirt. Wird aber dieselbe Art der Festsetzung des Inhaltes bei sämmt-

lichen zur Flüssigkeitsmessung bestimmten Gefässen eingehalten, wie dies Fr. Mohr zuerst vorgeschlagen, so stimmen deren Kubikcentimeter unter einander vollkommen überein, was für alle mit der Maassanalyse zu erreichende Zwecke vollkommen genügt. Nur für den Fall, dass ausnahmsweise ein so graduirtes Messgefäss bei Gasmessungen Anwendung finden sollte, könnte es sich darum handeln, die so gefundenen etwas zu grossen Kubikcentimeter auf wahre zu berechnen und es würde dies, nach Fr. Mohr's Auseinandersetzung (Zeitschr. f. analyt. Chemie 7, 287), erreicht durch Multiplication der Kubikcentimeter der Flüssigkeitsmessgefässe mit 1,0022. —

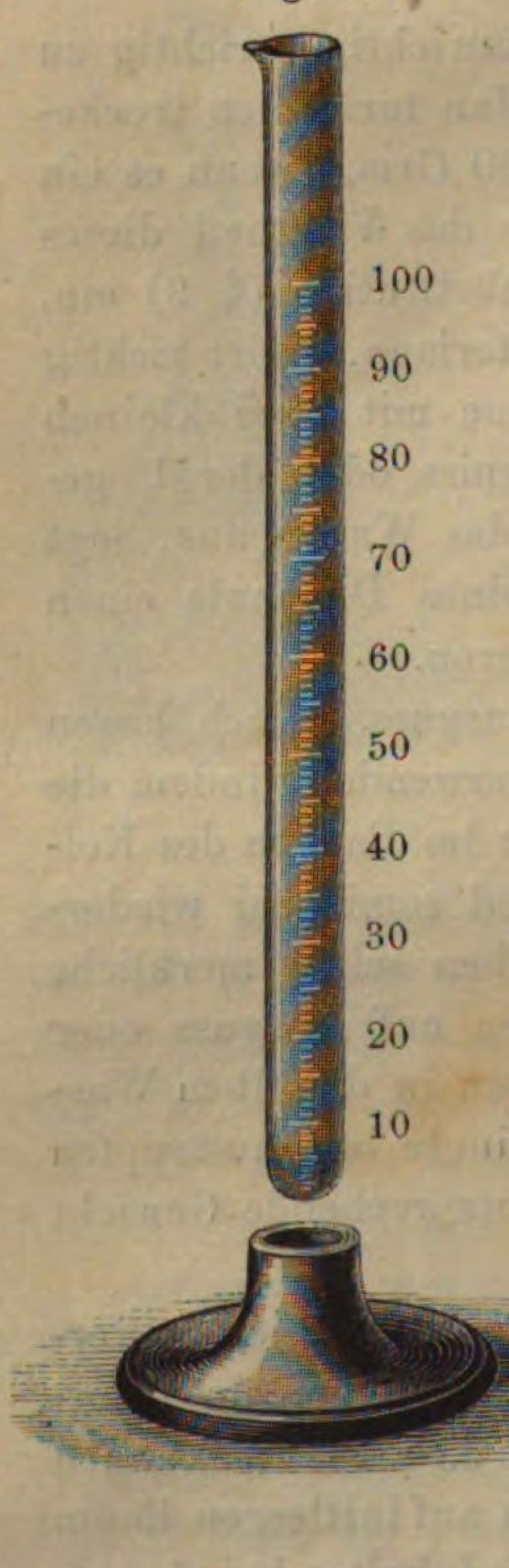
bb. *Solche, welche zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen.*

§. 19.

2. Der graduirte Cylinder.

Denselben stellt Fig. 10 dar. Er sei 2 bis 3 Centimeter weit, fasse 100 bis 300 CC. und sei in einzelne Cubikcentimeter eingetheilt. Oben muss er abgeschliffen sein, damit man ihn mittelst einer abgeschliffenen Glasplatte fest verschliessen kann. Das Abmessen mittelst solcher Cylinder ist nicht so genau als das mit Messkolben, da bei diesen an engerer Stelle abgelesen wird. Die Prüfung der Messcylinder auf ihre Richtigkeit kann auf dieselbe Weise ausgeführt werden, welche ich bei den Messkolben beschrieben habe, nämlich durch Einwiegen von Wasser von 17,5° C. Man kann es übrigens auch sehr gut mittelst richtiger, auf Ausfluss graduirter Pipetten oder Büretten vornehmen, indem man mit diesen bestimmte Flüssigkeitsmengen in den Cylinder einfliessen lässt und sich überzeugt, ob diese durch die Graduirung des Cylinders richtig angegeben werden.

Fig. 10.



β. Messgefässe, welche beim Entleeren so viel Flüssigkeit ausfliessen lassen, als die auf denselben angebrachten Marken besagen. (Auf Ausguss graduirte Messgefässe.)

aa. *Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.*

§. 20.

3. Die graduirte Pipette.

Sie dient dazu, um ein bestimmtes Volumen einer Flüssigkeit aus einem Gefässe herauszunehmen und es in ein anderes zu bringen. Es ist daher nothwendig, dass die Form der Pipetten ein Einführen derselben in Flaschen gestatte. Man hat solche Pipetten von 1, 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200 CC. Inhalt. Die Form derselben bis zu 20 CC. sei die der Fig. 11, die der grösseren Pipetten stellt Fig. 12 dar. Das Füllen der Pipetten geschieht, indem man an dem oberen Ende direct oder mittelst eines Kautschukschlauches saugt, bis die Flüssigkeit über der Marke steht. Man verschliesst alsdann die obere etwas verengte und abgeschliffene Oeffnung mit dem Zeigefinger der rechten Hand, dessen Spitze zweckmässig ein wenig feucht ist, wischt, sofern an der äusseren Wandung der Pipette Tropfen hängen sollten, diese ab, lässt dann, während man die Pipette in genau verticaler Richtung hält, durch Lüften des Fingers so viel Flüssigkeit austropfen, bis dieselbe gerade bis zur Marke gesunken ist, streift den unten ausserhalb der Pipette hängenden Tropfen ab und lässt endlich den Inhalt der Pipette in das bestimmte Gefäss auslaufen. Hierbei beobachtet man, dass die Flüssigkeit nicht ganz vollständig ausläuft, sondern dass der unterste Theil der Ausflussröhre in Folge der Adhäsion der Flüssigkeit an der Glaswandung gefüllt bleibt. Nach einiger Zeit bildet sich in dem Maasse, als die Flüssigkeit von den Wandungen der Pipette noch zusammenläuft, ein Tropfen ausserhalb, welcher später meist durch eigene Schwere, weit schneller aber bei geringer Bewegung abfällt. Legt man, nachdem dies geschehen, die Spitze der Pipette an eine benetzte Gefässwand an, so tritt nochmals etwas Flüssigkeit aus, und bläst man endlich in die Pipette, so wird hierdurch abermals etwas

Fig. 11.

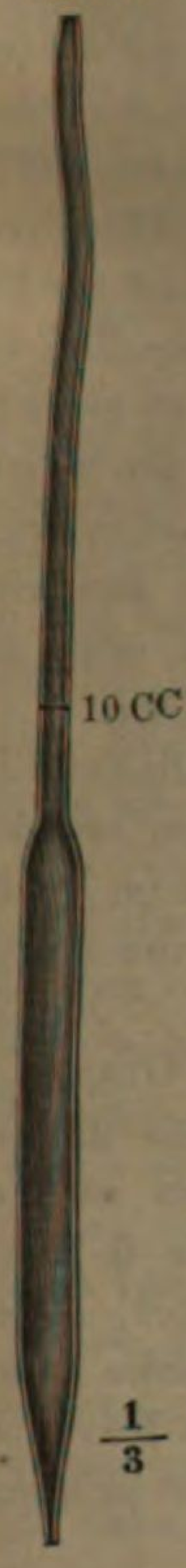


Fig. 12.



Fig. 13.



Flüssigkeit entleert. Man ersieht, dass hierdurch leicht Ungenauigkeiten entstehen können, denn wenn man einmal die Pipette bloss frei auslaufen lässt, während man sie ein zweites Mal beim Auslaufen an die nasse Gefässwand anlegt und beim dritten Male sie ausbläst, so können die ausgeflossenen Flüssigkeitsmengen nicht ganz gleich sein. Ich ziehe es in allen Fällen vor, die zweite Methode anzuwenden, das heisst, ich lege die Pipette, während sie sich entleert, zuletzt an die nasse Gefässwand an. Diese Methode gibt die übereinstimmendsten Abmessungen.

Die Pipetten werden auf ihre Richtigkeit geprüft, indem man sie bis zur Marke mit destillirtem Wasser von 17,5° C. füllt, dasselbe dann in besprochener Weise in ein tarirtes Gefäss auslaufen lässt und wägt. Wiegen 100 CC. Wasser von 17,5° C. 100 Grm. etc., so sind die Pipetten richtig.

Untersucht man auf gleiche Art, wie genau ein Abmessen mit der frei in der Hand gehaltenen Pipette ist, so findet man beim Wägen des Inhaltes einer und derselben aufs Sorgfältigste gefüllten und entleerten 10 CC. Pipette Differenzen bis zu 0,010 Grm., bei 50 CC. Pipetten bis zu 0,040 Grm.

Noch gesteigert wird die Genauigkeit des Abmessens mittelst der Pipetten, wenn man dieselben in einen Halter einspannt und denselben die Einrichtung gibt, welche Fig. 13 zeigt, d. h. wenn man sie so graduirt, dass sie nicht ganz, sondern nur bis zu einer bestimmten in der unteren Röhre angebrachten Marke und zwar mittelst einer Quetschhahnvorrichtung (von der bei den Büretten sogleich ausführlich die Rede sein wird) entleert werden. — Die Differenzen der Abmessungen mit einer und derselben 50 CC. Pipette verringern sich dann bis auf 0,005 Grm.

Die Pipetten werden namentlich gebraucht, wenn verschiedene Bestandtheile einer Substanz in verschiedenen Portionen derselben bestimmt werden sollen. Man löst alsdann z. B. 10 Gramm der Substanz im 250 CC. Kolben auf, verdünnt bis zur Marke, schüttelt und nimmt nun mit der 50 CC. Pipette 2, 3 oder 4 verschiedene Portionen heraus. Jede ist gleich $^1/_5$ der ganzen, enthält also im vorliegenden Falle 2 Gramm. — Dieser Zweck wird natürlich nur erreicht, wenn die Pipette und der Messkolben in vollkommener Uebereinstimmung sind, was man auch auf die Weise feststellen kann, dass man z. B. die 50 CC. Pipette 5 Mal in den 250 CC. fassenden Kolben auslaufen lässt und beobachtet, ob der untere Rand der dunklen Flüssigkeitszone genau mit der Marke zusammenfällt. Wäre dies nicht der Fall, so kann man eine neue Marke anbringen und diese ist dann, gleichgültig ob sie an und für sich ganz richtig ist oder nicht, die für die fragliche Pipette gültige.

Pipetten, welche ihrer ganzen Länge nach eingetheilt sind, und bei denen dann der graduirte Theil cylindrisch sein muss, können auch zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen, jedoch nur bei weniger genauen Arbeiten, indem die Fehlergrenzen bei den Zwischenabtheilungen, wobei im weiteren Rohre abgelesen werden muss, erheblich sind. Für kleinere Flüssigkeitsmengen lässt sich diese Ungenauigkeit vermei-

den, wenn man die Pipetten aus gleichweiten, oben und unten verengten Röhren von geringem Durchmesser anfertigt (Messpipetten von Fr. Mohr).

Zeigt es sich, dass beim Ablaufen einer Flüssigkeit aus der Pipette hier und da Tropfen in der Röhre hängen bleiben, so rührt dies von einer geringen Fettschicht auf der innern Glaswandung her. Man beseitigt dieselbe, indem man die Pipette mit einer mit Schwefelsäure versetzten concentrirten Auflösung von saurem chromsaurem Kali oder auch mit Kalilauge füllt und sie nach genügender Einwirkung ausspült.

bb. *Solche, welche zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen.*

4. Die Büretten.

Von den mannigfachen Formen und Einrichtungen der Bürette erscheinen mir folgende als die vorzüglichsten *).

§. 21.

I. Die Quetschhahn-Bürette.

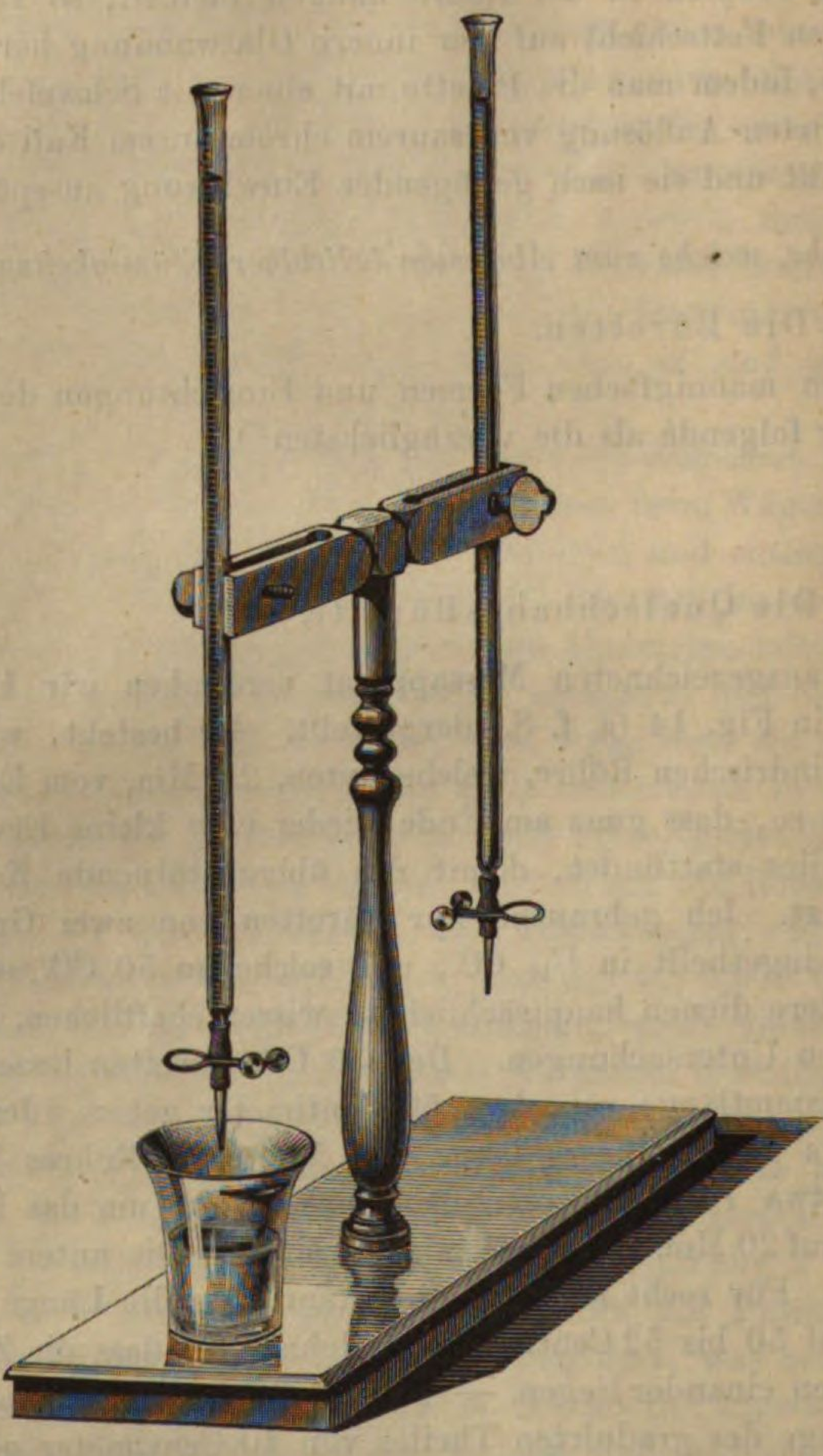
Diesen ausgezeichneten Messapparat verdanken wir Fr. Mohr. — Derselbe ist in Fig. 14 (a. f. S.) dargestellt. Er besteht, wie man sieht, aus einer cylindrischen Röhre, welche unten, 25 Mm. vom Ende, verjüngt zuläuft, doch so, dass ganz am Ende wieder eine kleine Erweiterung des engeren Theiles stattfindet, damit das überzustülpende Kautschukröhrchen fest sitzt. Ich gebrauche nur Büretten von zwei Grössen, solche zu 30 CC., eingetheilt in $^1/_{10}$ CC., und solche zu 50 CC., eingetheilt in $^1/_2$ CC. Erstere dienen hauptsächlich zu wissenschaftlichen, letztere mehr zu technischen Untersuchungen. Den 30 CC. Büretten lasse ich gewöhnlich eine Gesammtlänge von etwa 50 Centimeter geben, der eingetheilte Theil ist etwa 43 Centimeter lang. Die Weite des Rohres beträgt somit im Lichten etwa 10 Millimeter; oben lasse ich es, um das Eingiessen zu erleichtern, auf 20 Mm. trichterförmig erweitern. Die untere Oeffnung beträgt 5 Mm. Für recht feine Arbeiten kann man die Länge des graduirten Theils auf 50 bis 52 Centimeter ausdehnen, so dass die Zehntelstriche fast 2 Mm. von einander liegen. — Den 50 CC. Büretten lasse ich gewöhnlich eine Länge des graduirten Theiles von 40 Centimeter geben.

Ueber den unteren engen Theil stülpt man, nachdem man denselben etwas erwärmt und mit ein wenig Talg bestrichen hat, ein Kautschukröhrchen von etwa 30 Mm. Länge und 3 Mm. Durchmesser im Lichten, schiebt dann in das andere Ende desselben eine 40 Mm. lange, in eine ziemlich feine Spitze ausgezogene, dickwandige Glasröhre, die man am

*) In Betreff anderweitiger Constructionen siehe Fr. Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl. §. 2, — ferner G. C. Wittstein, Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 16. 567. auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 84, — A. Gawalovsky, Zeitschr. f. Chem. [N. F.] 6. 129, auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 369, — Gondolo, Rev. hebdomad. de chim. Nov. 1869, auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 370.

nicht ausgezogenen Theile etwas erweitern und ebenfalls mit einer dünnen Talgschicht überziehen kann und überbindet wohl auch, um eines vollkom-

Fig. 14.



menen Schlusses sicher zu sein, das Kautschukröhrchen oben und unten mit Leinenzwirn.

Zwischen dem unteren Theil der Bürette und dem oberen des Auslaufröhrchens sei ein Zwischenraum von etwa 15 Mm. Man schiebt nun den Quetschhahn ein, so dass er den freien Theil des Kautschukröhrchens in der Mitte zusammenpresst und völlig schliesst.

Der Quetschhahn ist eine, gewöhnlich von Messingdraht angefertigte Drahtklammer, welcher Mohr die Form der Fig. 15 gegeben hat.

Ein guter Quetschhahn muss so fest klemmen, dass kein Tröpfchen durch das zusammengepresste Kautschukröhrchen hindurchgeht, und da-

bei zart und sicher in der Handhabung sein, so dass man durch stärkeren oder geringeren Druck das Ausfliessen oder Auströpfeln genau reguliren kann.

Später hat Mohr*) auch sehr praktische Quetschhähne von Glas (oder Horn) und Kautschuk dargestellt, die ich im hohen Grade empfehlen kann.

Fig. 16 und 17 erläutern die einfache Einrichtung, welche Jedermann leicht selbst herstellen kann.

Fig. 15.

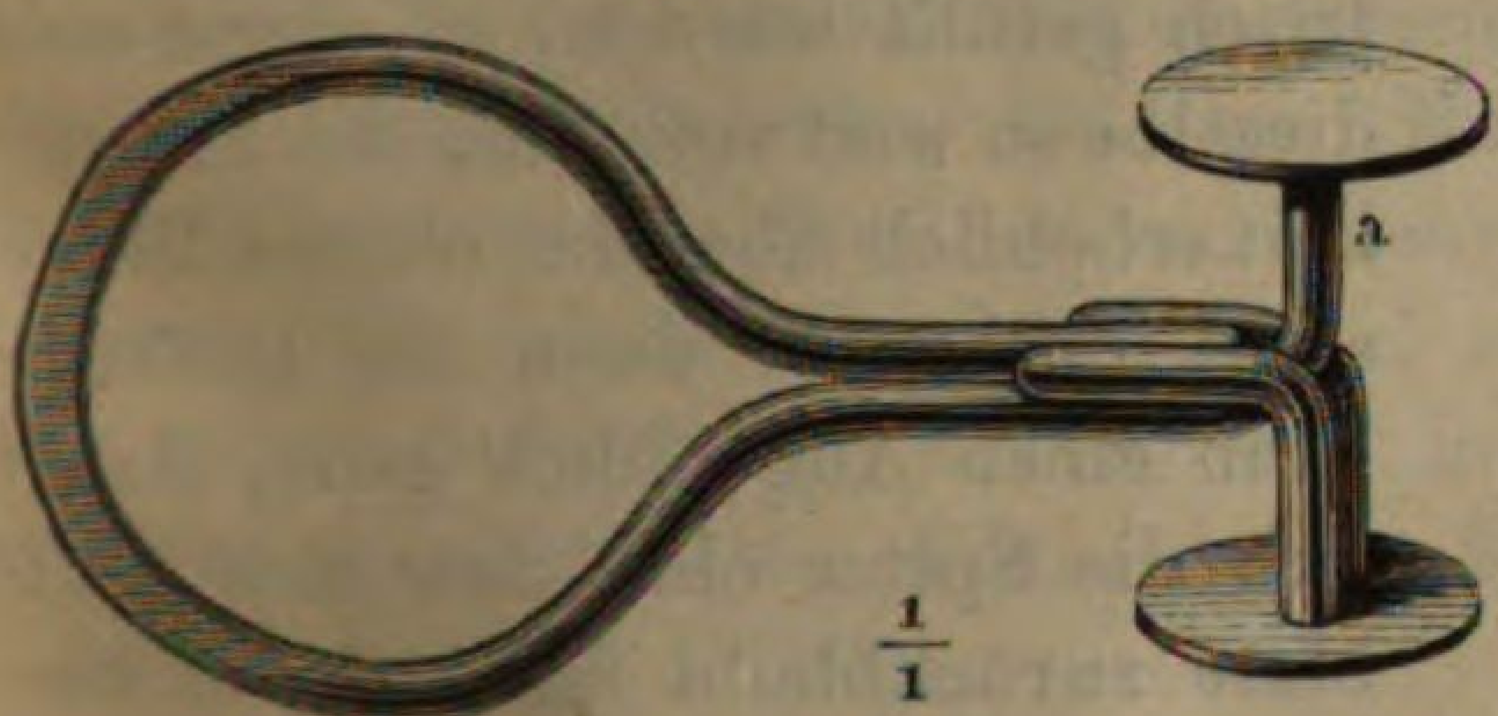


Fig. 16.

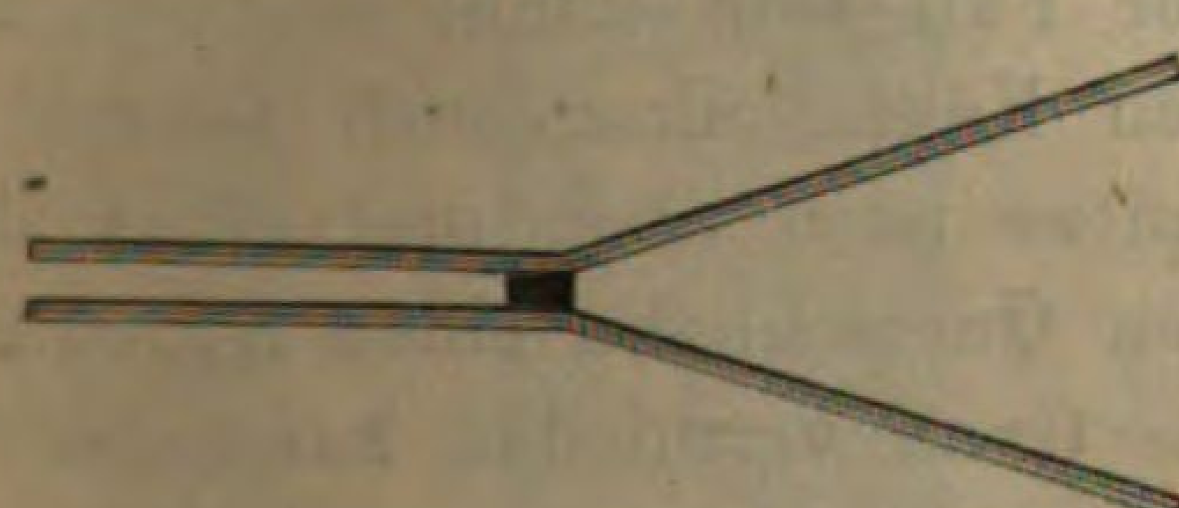
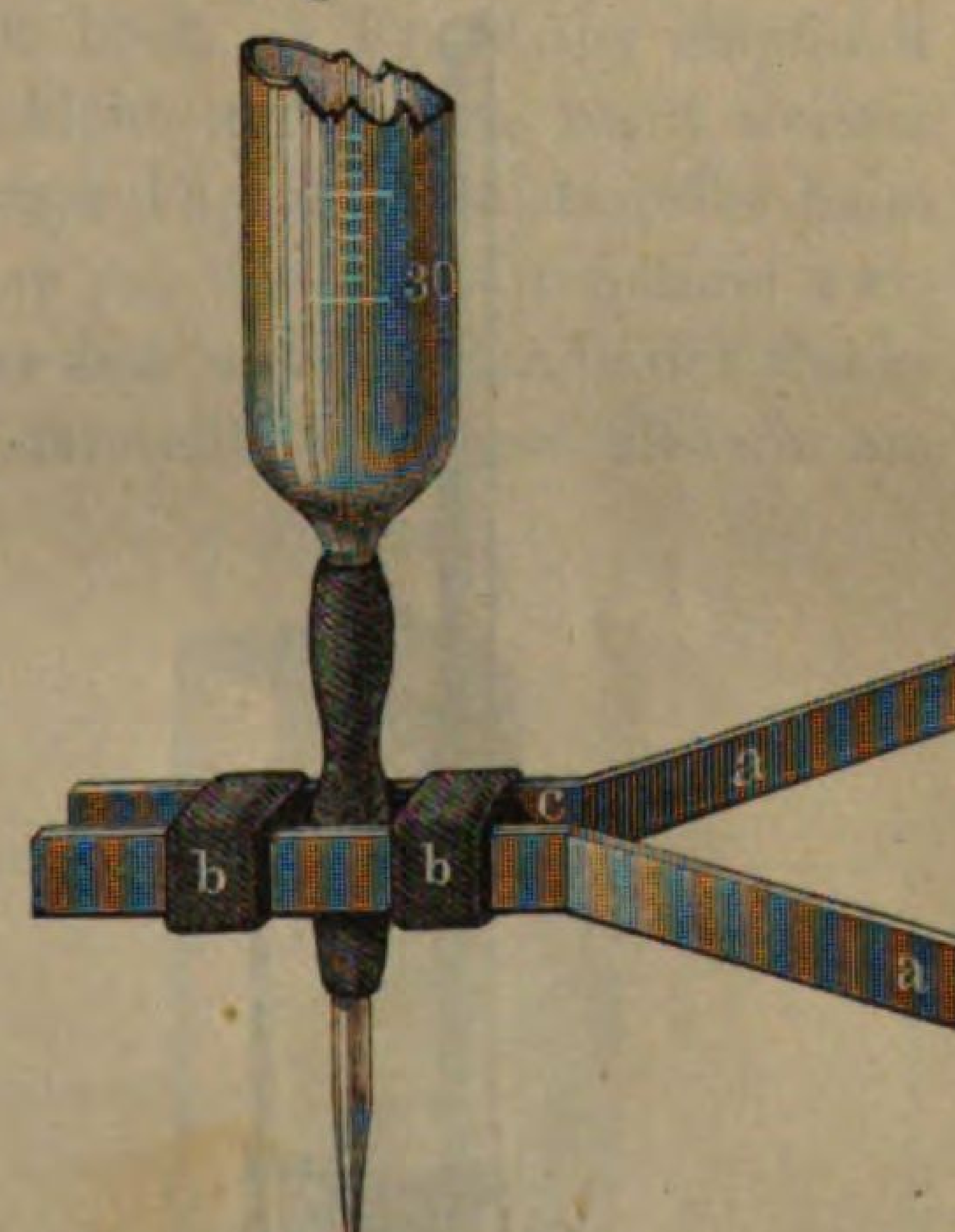


Fig. 17.



Ich gebe die Beschreibung mit Mohr's eigenen Worten:

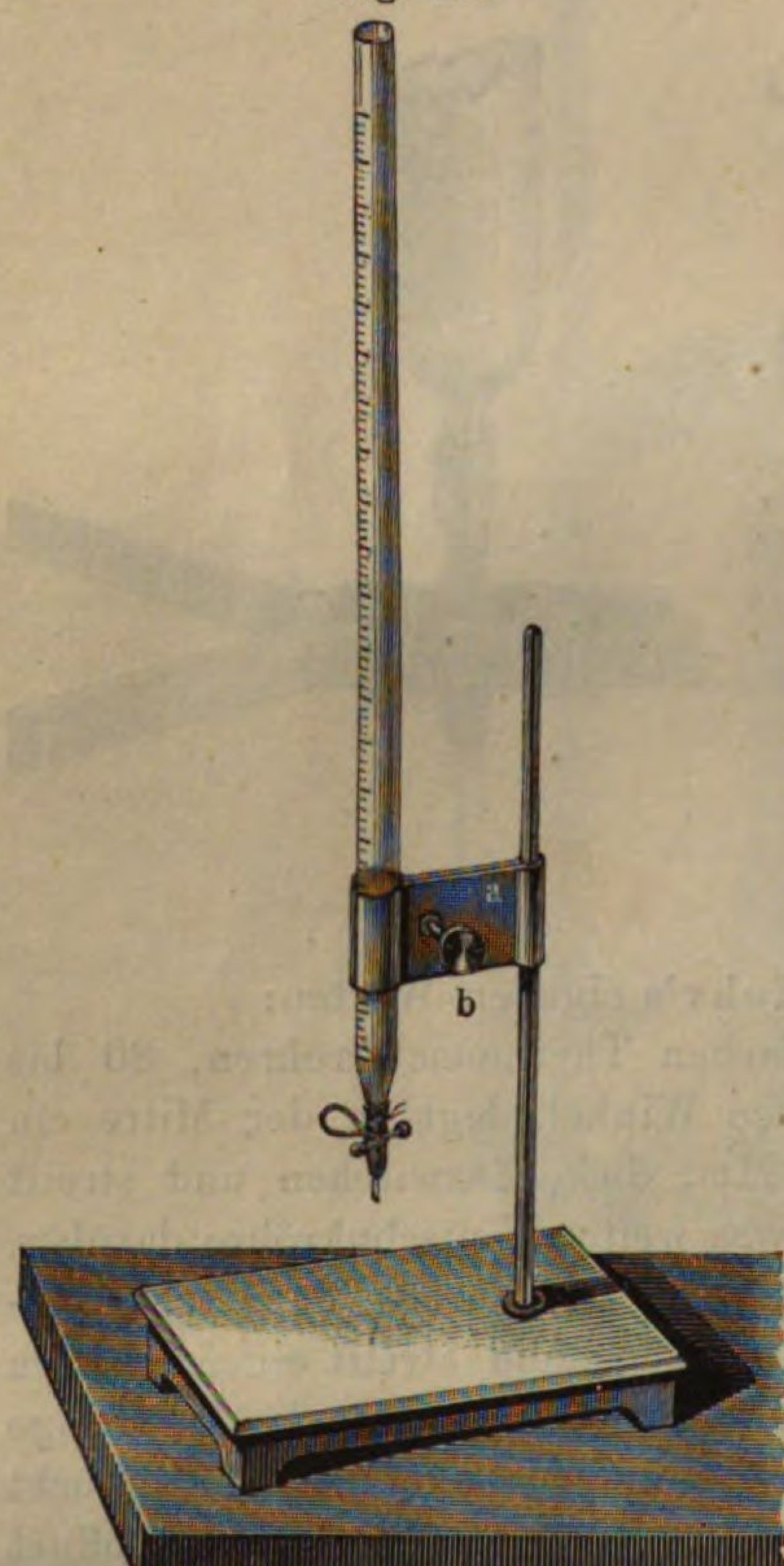
„Man biegt zwei Stücke von flachen Thermometerröhren, 80 bis 90 Mm. lang, zu einem sehr stumpfen Winkel, legt in der Mitte ein dünnes Stückchen Kork, $1^1/_2$ bis 2 Mm. dick, dazwischen und streift einen ringförmigen Abschnitt einer etwas weiten Kautschukröhre darüber. Nachdem man nun das Kautschukröhrchen der Bürette dazwischen gebracht hat, drückt man die Spitzen zusammen und streift einen zweiten Ring von Kautschuk darüber. Durch den Druck dieser beiden Ringe ist das elastische Rohr an der Bürette vollkommen comprimirt. Drückt man auf die von einander stehenden Enden der Glasröhrchen, so öffnet sich der vordere Theil, indem die elastischen Bänder auseinandergehen, und die Flüssigkeit fliesst aus. Lässt man im Drucke nach, so schliessen die Bänder wieder die Ausflussröhre."

Zum Befestigen der Quetschhahnbüretten bediene ich mich des oben, in Fig. 14, dargestellten Halters. Er gestattet ein festes Einspannen, ein leichtes Auf- und Abschieben der Röhre und ein Herausnehmen derselben ohne Wegnahme der Quetschhahnvorrichtung. Man hat darauf zu

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, Nachträge S. 344. oder dritte Aufl. desselben S. 7.

sehen, dass die zur Aufnahme der Röhre bestimmten Hohlkehlen der Korkfütterung bei wagerechter Lage des unteren Brettes genau senkrecht sind, so dass die eingespannte Bürette eine genau lothrechte Stellung hat. Den die Röhren tragenden Arm lasse ich jetzt um die Mittelaxe drehbar machen, damit man leicht bald die eine bald die andere Röhre benutzen kann. Soll er fest stehen, so dreht man eine in dem Mittelstücke seitlich angebrachte Schraube an. Auf der Zeichnung fehlt diese Schraube. — Ein ähnlicher Halter mit messingener Klemme ist in Fig 18 dargestellt.

Fig. 18.



Soll die Quetschhahn-Bürette frisch gefüllt werden, so giesst man dieselbe so weit voll, dass die Flüssigkeit erheblich über der oberen Marke steht und öffnet dann den Quetschhahn einen Augenblick ganz, damit sich die Spitze ohne dass eine Luftblase zurückbleibt füllt. Sollte dieser Zweck nicht vollständig erreicht werden, was bei weiteren Spitzen der Fall sein kann, so biegt man den Kautschukschlauch sammt der Spitze nach oben und öffnet dann den Quetschhahn einen Augenblick. — Ganz vermieden kann der Uebelstand einer zurückbleibenden Luftblase auch dadurch werden, dass man den untersten Theil der Bürette in der Art füllt, dass man die Spitze unten in die Flüssigkeit taucht und oben saugt. Nachdem man sich nun von der verticalen Stellung der Bürette überzeugt hat, lässt man Flüssigkeit ab bis zur oberen Marke. Die Bürette ist jetzt vorgerichtet zum Gebrauche. Hat man so viel Flüssigkeit aus derselben auslaufen lassen, bis der gewünschte Zweck erreicht ist, so lässt man die Bürette einige Minuten stehen, bis die Flüssigkeit von den Wandungen der Röhre gehörig abgelaufen und das Niveau constant geworden ist, und liest alsdann ab. Die genannte Maassregel ist ganz und gar nothwendig, wenn die Abmessungen genau ausfallen sollen; denn nimmt man auf dieses Zusammenlaufen der Flüssigkeit nicht Rücksicht, so fällt ein Versuch, bei dem man langsam zusetzt (bei dem also die Flüssigkeit an und für sich Zeit hat, abzulaufen), ein wenig anders aus als einer, bei welchem man den Haupttheil der titrirten Flüssigkeit rasch und nur die letzten Tropfen langsam zusetzt.

Von grosser Wichtigkeit ist die Art des Ablesens. Man hat dabei zunächst zu beobachten, dass das Auge mit dem Rande der Flüssigkeit in einer Ebene liegt, und sodann, dass man darin consequent ist, was man den Rand der Flüssigkeit nennt.

Hält man eine mit Wasser zum Theil gefüllte Bürette zwischen das Auge und eine hell beleuchtete Wand, so erscheint die Oberfläche, wie es Fig. 19 darstellt, hält man dicht hinter die Röhre ein gut beleuchtetes Blatt weisses Papier, so erscheint sie, wie es Fig. 20 zeigt. Im einen wie im anderen Falle liest man an der unteren Grenzlinie der schwarzen Zone ab, weil diese sich am schärfsten erkennen lässt. — Fr. Mohr empfiehlt folgende Vorrichtung zum Ablesen. Man klebt auf steifes, recht weisses Papier einen breiten Streifen recht schwarzes Papier, hält dasselbe beim Ablesen dicht hinter die Bürette und zwar so, dass die Grenzlinie zwischen weiss und schwarz 2 bis 3 Mm. unter dem unteren Rande der dunklen Zone sich befindet, so wie es Fig. 21 darstellt, und liest alsdann am

Fig. 19.



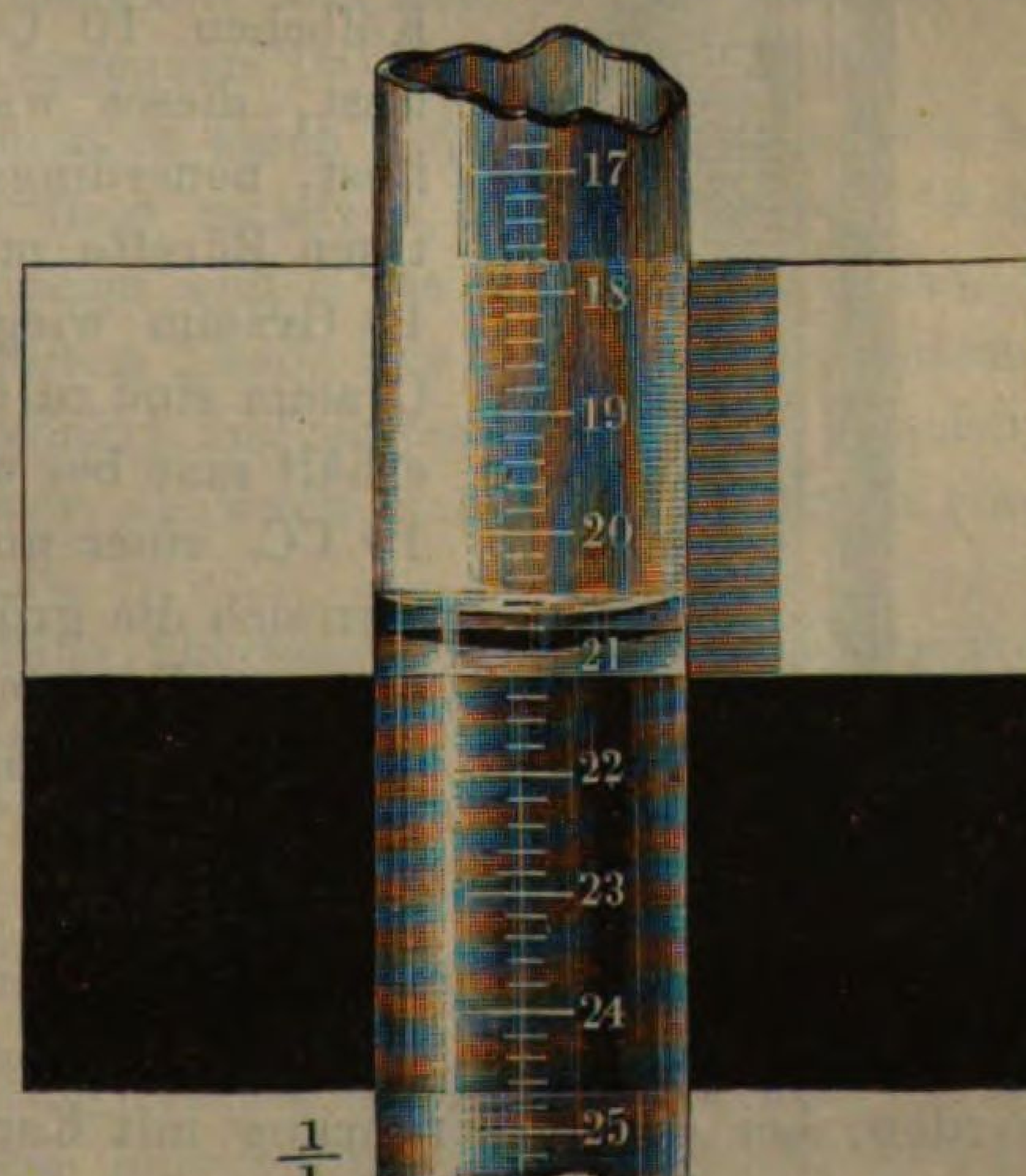
$\frac{1}{1}$

Fig. 20.



$\frac{1}{1}$

Fig. 21.



$\frac{1}{1}$

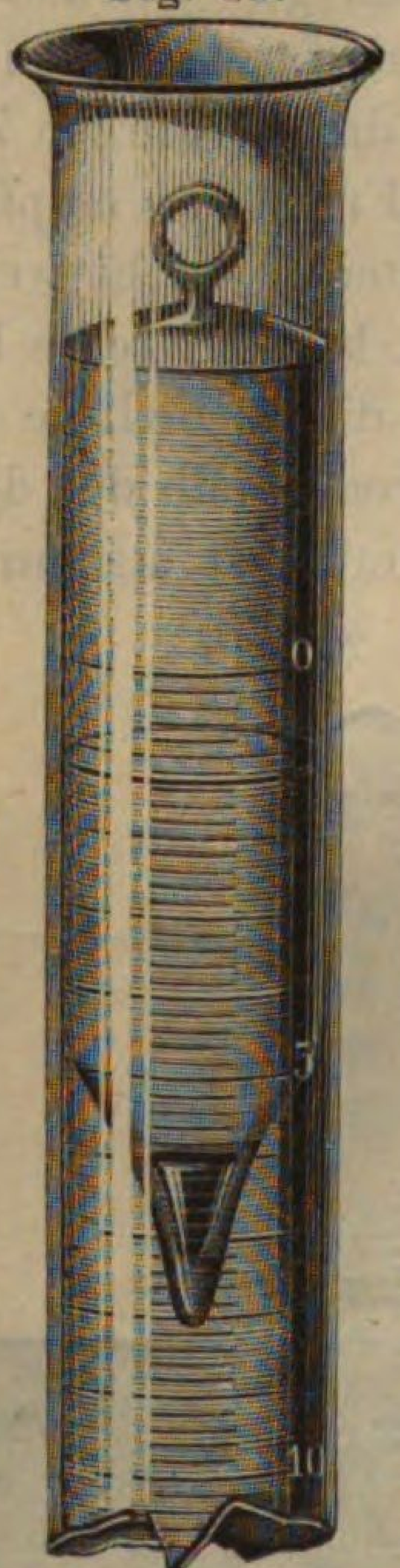
unteren Rande der schwarzen Zone ab. — Man muss dabei nur sehr darauf achten, das Papier ein Mal zu halten wie das andere Mal, denn schiebt man dasselbe tiefer, so rückt der untere Rand der schwarzen Zone hinauf. Ich für meine Person bediene mich dieser Art des Ablesens nicht, sondern ziehe eine Beleuchtung vor, welche mir den Flüssigkeitsspiegel so erscheinen lässt, wie ihn Fig. 19 zeigt.

Will man allen Unsicherheiten beim Ablesen begegnen, so bedient man sich des Erdmann'schen Schwimmers.*) Fig. 22 (a. f. S.) zeigt eine mit einem solchen versehene Bürette. Man liest alsdann stets den Grad an der Bürette ab, welcher mit dem in der Mitte des Schwimmers ange-

*) Journ. für prakt. Chemie, Bd. 71, S. 194.

brachten Kreis zusammenfällt. — Der Schwimmer muss der Weite der Bürette so angepasst sein, dass er, in die gefüllte Röhre eingesetzt, beim Ablaufen der Flüssigkeit mit derselben ohne Schwankungen herabsinkt und, wenn er in der Flüssigkeit der geschlossenen Bürette niedergedrückt worden ist, langsam wieder emporsteigt. Die Schwere des Schwimmers muss, nöthigenfalls durch etwas eingeschmolzenes Quecksilber, so regulirt sein, dass er, in die gefüllte Röhre eingesetzt, die Flüssigkeit mit seinem oberen Rande ringsum gleichförmig abschneidet. Ein weiteres wesentliches Erforderniss des Schwimmers ist, dass die Axe desselben mit der des Bürettenrohres möglichst genau zusammenfällt, so dass die Theilstriche der Bürette mit der Kreislinie des Schwimmers stets parallel sind.

Fig. 22.



Die Prüfung der Büretten vollführt man am einfachsten so, dass man in ein genau gewogenes Kölbchen 10 CC. Wasser von 17,5 C. abfliessen lässt, dieses wägt, — wieder 10 CC. abfliessen lässt, neuerdings wägt u. s. w. Bei einer richtigen Bürette müssen 10 CC. Wasser von 17,5 C. 10 Gramm wiegen. Schwankungen bis zu 0,010 Gramm sind zu übersehen, denn solche Differenzen erhält man bei wiederholtem Abmessen der oberen 10 CC. einer und derselben Bürette, auch wenn man sich die grösste Mühe im Ablesen gibt. Wendet man Büretten mit Schwimmer an, so stimmen dagegen die Wägungen viel genauer überein und die Differenzen betragen bei 10 CC. nicht mehr als 0,002 Grm

Die Quetschhahnbürette ist unstreitig die beste und bequemste von allen und verdient daher bei sämmtlichen Flüssigkeiten angewandt zu werden, bei denen Berührung mit Kautschuk ohne Nachtheil ist. Von den bis jetzt bei der Maassanalyse gebräuchlichen Lösungen kann nur die des übermangansauren Kalis Berührung mit Kautschuk nicht ertragen. Eine gute Anleitung zum Calibriren der Quetschhahnbüretten hat Scheibler gegeben*).

§. 22.

II. Die Gay-Lussac'sche Bürette.

Dieselbe ist in Fig. 23 dargestellt, und zwar in der Form, welche mir als die beste erscheint. Ich lasse gewöhnlich auch von diesen Büretten zwei Sorten anfertigen, eine zu 50 CC., eingetheilt in halbe Cubik-

*) Journ. für prakt. Chemie, Bd. 76, S. 177.

centimeter, und eine zu 30 CC., eingetheilt in $^1/_{10}$ CC. Die erstere hat eine Länge von etwa 33 Centimeter, der eingetheilte Theil ist ungefähr 25 Centimeter lang; die weite Röhre hat einen Durchmesser im Lichten von 15 Mm., die enge von 4 Mm.; letztere ist vorn allmählich verengt bis zu 2 Mm. im Lichten. Die in $^1/_{10}$ CC. eingetheilte 30 CC. Bürette hat eine Länge des graduirten Theiles von etwa 28 Centimeter und somit einen Durchmesser im Lichten von etwa 11 Mm.

Beim Gebrauch halte ich die Büretten mit der linken Hand und stütze ihr unteres Ende ein wenig an die Brust. Es gelingt so sehr leicht, das Auströpfeln ganz nach Belieben zu reguliren, namentlich wenn man noch ein schwaches Drehen der Bürette um ihre Längsaxe zu Hülfe nimmt, so dass die Ausflussspitze bald mehr senkrecht, bald mehr wagerecht steht.

Fig. 23.



Ich lasse die Flüssigkeit gewöhnlich während eines Versuches niemals im engen Rohre zurückfliessen, weil man dann meist einige Mühe hat, dieselbe wieder zum Auströpfeln zu bringen, in Folge der Luftblase, die sich zwischen der Flüssigkeit und dem in der Oeffnung der Ausflussspitze hängenden Tropfen bildet.

Um den Büretten einen festen Stand zu geben, bediene ich mich einer massiven Holzscheibe von 10 bis 12 Cm. Durchmesser und 5 bis 6 Centimeter Höhe, in welcher dem unteren Theile der Büretten entsprechende Höhlungen eingebohrt und eingestemmt sind. Es scheint mir dies bequemer, als wenn man die Büretten in einen Holzfuss einkittet.

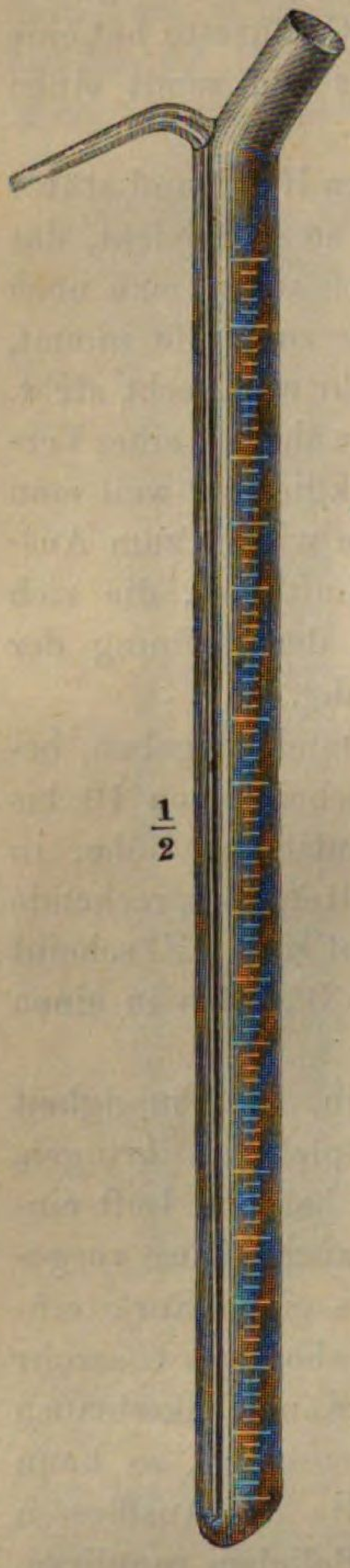
Um der Mühe überhoben zu sein, die Flüssigkeit aus der Bürette wieder zum Auströpfeln zu bringen, wenn sich vorn ein Tropfen gebildet hat und Luft eingeschlossen ist, kann man, wie dies auch Mohr vorgeschlagen hat, oben in die weite Röhre einen Kork einsetzen, der ein kurzes rechtwinklig gebogenes Glasrohr trägt. Stülpt man darüber ein Stück Kautschukschlauch und bläst stärker oder gelinder in denselben, so kann man aus der mässig geneigten Bürette das Ausfliessen oder Auströpfeln ebenfalls ganz nach Belieben reguliren. — Dass man statt mit dem Munde auch mit Hülfe eines Kautschukballons blasen kann, versteht sich leicht. Dem letzteren gibt man eine kleine runde Oeffnung, durch welche er nach dem Zusammendrücken Luft einsaugt. Beim Zusammendrücken schliesst man diese Oeffnung mit dem Finger (Hervé-Mangon*).

Das Ablesen des Flüssigkeitsstandes wird bei den in Rede stehenden Büretten genau so vorgenommen, wie bei den Quetschhahn-Büretten. Ich lege solche jedoch gern an eine senkrechte Wand fest an, sei es an eine

*) Rép. chim. appliquée I. 68; Abbildung daselbst 98.

hell beleuchtete weisse Thür, sei es an eine Fensterscheibe, um der Bürette zugleich sicher lothrechte Stellung zu geben. Wenn man mit concentrirteren und somit undurchsichtigen Lösungen von übermangansaurem Kali arbeitet, erleidet das Ablesen eine Veränderung, indem man alsdann den oberen Rand der Flüssigkeit als Grenze derselben zu betrachten hat. Man liest in dem Falle bei auffallendem Lichte und weissem Hintergrunde am besten ab.

Fig. 24.



$\frac{1}{2}$

Die Prüfung der Gay-Lussac'schen Büretten nimmt man wie die der Quetschhahn-Büretten vor.

§. 23.

III. Die Geissler'sche Bürette.

Sie ist in Fig. 24 dargestellt. Man sieht, dass die enge Röhre, welche bei der Gay-Lussac'schen Bürette ausserhalb des weiten Rohres liegt, hier in demselben angebracht ist. Der ausserhalb des weiteren Rohres sich befindende Theil des engeren Röhrchens ist stark im Glase, während der in dem Rohre liegende bei gleicher innerer Weite ganz dünn in der Wandung ist.

Diese Bürette zeichnet sich so durch ihre bequeme und sichere Handhabung wie durch geringe Zerbrechlichkeit aus. Ich arbeite sehr gern damit.

In Betreff des Ablesens und der Prüfung gilt das oben Gesagte.

II. Das Ueberführen zu untersuchender Körper in Zustände, in welchen sie sich zur Analyse eignen.

§. 24.

1. Die Auswahl der Substanz.

Ehe man zur quantitativen Analyse eines Körpers schreitet, kann man nicht sorgfältig genug überlegen, ob auch der erwünschte Erfolg wirklich erreicht ist, wenn man die Menge eines jeden einzelnen Bestandtheiles des vorliegenden Körpers kennt. — Nur zu häufig wird dieser erste Punkt vernachlässigt und somit auch durch die sorgfältigste Analyse statt einer richtigen eine falsche Vorstellung erweckt. Es bezieht sich dies wie auf wissenschaftliche, so auf technische Untersuchungen.

Man verwende daher bei Mineralien, deren Constitution durch die Analyse festgestellt werden soll, die grösste Sorgfalt darauf, Gangart und eingesprengte Substanzen zu entfernen, schaffe zuerst äusserlich Anhängendes durch Abreiben oder Abwaschen weg, zerschlage alsdann die in starkes Papier gewickelte Substanz auf einem Stahlambos und suche mit der Pincette die reinsten Stückchen aus, — künstlich darstellbare krystallisirte Körper reinige man durch Umkrystallisiren, Niederschläge durch vollständiges Auswaschen u. s. w. — Bei technischen Untersuchungen, z. B. der Ermittelung des Hyperoxydgehaltes eines Braunsteins, des Eisengehaltes in einem Eisensteine, ziehe man in Erwägung, ob die zu untersuchenden Proben auch soweit möglich dem mittleren Durchschnitt der herausgeförderten oder zu fördernden Erze entsprechen; denn was würde es dem Käufer einer Schiffsladung von Braunstein oder einer Braunsteingrube nützen, den Gehalt eines ausgewählten, vielleicht besonders reinen Stückes zu kennen etc.

Man ersieht leicht, dass sich in Betreff der Wahl der Substanz allgemein gültige Regeln nicht geben lassen; man muss vielmehr in jedem einzelnen Falle einerseits die Substanz genau prüfen, namentlich auch unter dem Mikroskope oder mit der Lupe betrachten, andererseits den Zweck der Untersuchung klar ins Auge fassen und dann die geeigneten Maassregeln ergreifen.

§. 25.

2. Die mechanische Zertheilung.

Um einen Körper zur Analyse vorzubereiten, um ihn der Einwirkung von Lösungs- oder Aufschliessungsmitteln zugänglich zu machen, ist in

der Regel die erste und wesentlichste Bedingung, denselben in einen Zustand feiner Zertheilung überzuführen. Indem man hierdurch dem Lösungsmittel viele Berührungspunkte bietet und den hindernden Einfluss der Cohäsionskraft nach Möglichkeit beseitigt, erfüllt man alle Bedingungen, welche erfordert werden, wenn eine Lösung vollständig und schnell zu Stande kommen soll.

Je nach der Natur der Körper sind die Mittel verschieden, deren man sich bedient, um den genannten Zweck zu erreichen. In vielen Fällen genügt es, die Substanzen zu zerstossen oder zu zerreiben, in anderen hingegen ist es erforderlich, das durch Reiben erhaltene Pulver durch Beuteln oder Schlämmen auf den höchsten Grad der Feinheit zu bringen.

Das Stossen und Reiben geschieht in Mörsern oder Reibschalen. Als erste Regel ist dabei festzuhalten, dass das Material des Mörsers oder der Reibschale weit härter sein muss, als die zu pulvernde Substanz, damit letztere nicht, oder zum mindesten so wenig als möglich, mit Bestandtheilen jener verunreinigt werde. So kann man sich zum Zerreiben von Salzen, überhaupt von weniger harten Körpern, der Reibschalen von Porzellan bedienen, zum Pulvern härterer Substanzen aber (zum Zerreiben der meisten Mineralien) sind Reibschalen von Achat, Chalcedon oder Feuerstein unentbehrlich. Man zerschlägt alsdann in der Regel die grösseren Stücke zuerst, mehrfach in Schreibpapier eingewickelt, auf einer Stahl- oder auch Eisenplatte mittelst eines Hammers, und reibt alsdann das gröbere Pulver in kleinen Portionen in dem Achatmörser, bis es in ein unfühlbares Pulver verwandelt ist.

Fig. 25.



Bei Mineralien, von denen man nur wenig hat, überhaupt wenn Verlust vermieden werden soll, bedient man sich zum Zerstossen eines Stahlmörsers, Fig. 25. *ab* und *cd* sind die zwei leicht auseinander zu nehmenden Theile des Mörsers. Die zu zerstossende, wo möglich schon in kleine Stückchen zerschlagene Substanz bringt man in die cylindrische Höhlung des letzteren *ef*. Als Pistill dient ein in die Höhlung passender Stahlcylinder. Bei der Operation stellt man den Mörser auf eine feste Unterlage und führt mit einem Hammer wiederholt senkrechte Schläge auf das Pistill, bis der Zweck erreicht ist.

Sehr schwer zerstossbare Mineralien können, wenn sie in der Glühhitze keinen wesentlichen Bestandtheil verlieren und an Wasser nichts abgeben, dadurch zum Zerkleinern vorbereitet werden, dass man sie zum

heftigen Glühen erhitzt, dann plötzlich in kaltem Wasser abkühlt und endlich nochmals glüht.

Bei dem Ankauf von Achatmörsern sehe man darauf, dass sie keine fühlbaren Sprünge oder Vertiefungen haben. Geringe, unfühlbare Sprünge machen die Reibschalen zwar weniger dauerhaft, im Uebrigen aber nicht unbrauchbar.

In Säuren unlösliche Mineralien, welche auf trockenem Wege aufgeschlossen werden sollen, müssen, wenn man auf vollständige Zersetzung rechnen will, besonders fein zertheilt werden. Es ist dies ausser durch langes Reiben kleiner Portionen im Achatmörser auch durch Abreiben mit Wasser, Schlämmen oder Beuteln zu erreichen. Die beiden ersten Operationen sind nur bei Substanzen zulässig, die von Wasser gar nicht angegriffen werden. Man muss in Betreff dieses Punktes offenbar scrupulöser sein, als man es bisher war; denn Substanzen, welche man gewöhnlich als unlöslich in Wasser betrachtet, werden, wenn sie fein zertheilt sind, stark davon angegriffen; so löst z. B. Wasser, auf fein gepulvertes Glas wirkend, selbst in der Kälte rasch 2 bis 3 Procent desselben auf (Pelouze, Compt. rend. T. XLIII, p. 117 — 123); — so gibt fein zerriebener *Feldspath*, *Granit*, Trachyt, Porphyr an Wasser etwas Alkali und Kieselsäure ab (H. Ludwig, Archiv der Pharm. 91. 147).

Das Abreiben mit Wasser geschieht, indem man zu dem in der Reibschale befindlichen Pulver etwas Wasser setzt und die breiartige Masse so lange reibt, bis kein Laut mehr hörbar ist. Schneller erreicht man dieses Ziel, wenn man die letztere Operation nicht im Mörser, sondern auf einer Achat- oder Feuerstein-Platte vornimmt und mit einem Läufer reibt. Man spült alsdann mit der Spritzflasche in eine halbkugelförmige glatte Porzellanschale, verdunstet das Wasser im Wasserbade und mischt den Rückstand aufs Sorgfältigste mit dem Pistill. (Man kann auch die breiartige Masse im Achatmörser eintrocknen lassen, doch muss dies bei ganz gelinder Wärme geschehen, weil derselbe sonst springen kann.)

Zum Behufe des Schlämmens spült man die mit Wasser aufs Feinste abgeriebene breiige Masse in ein Becherglas, rührt mit destillirtem Wasser an, lässt etwa eine Minute ruhig stehen und giesst alsdann die trübe Flüssigkeit von dem die gröberen Theile enthaltenden Bodensatze in ein zweites Becherglas ab. Der letztere wird wiederum gerieben, von Neuem geschlämmt u. s. w., bis endlich die ganze Masse in aufgeschlämmtes Pulver übergeführt ist. Die trübe Flüssigkeit lässt man stehen, bis das suspendirte Pulver sich zu Boden gesetzt hat, was meist erst nach vielen Stunden der Fall ist, giesst das Wasser ab und trocknet das Pulver in dem Becherglase.

Das Beuteln geschieht auf folgende Weise: Man legt über ein etwa 10 Cm. hohes Pulverglas ein Stückchen feine, ausgewaschene, vollkommen trockene Leinwand, und drückt sie etwas in die Oeffnung, so dass ein kleiner Beutel entsteht. In diesen bringt man einen

Theil des feingeriebenen Pulvers und bindet dann ein Stück weichen Kalbleders straff über die Oeffnung, so dass dies eine fest gespannte Decke über dem Beutel bildet. Durch fortgesetztes Klopfen mit der Hand gegen das Leder bewirkt man nun eine Erschütterung, die nach und nach das Pulver zum Durchstäuben durch die Oeffnungen der Leinwand bringt. Was in dem Beutel zurückbleibt, wird von Neuem im Achatmörser fein gerieben und mit einer neuen Portion des Pulvers gebeutelt, so dass sich zuletzt die ganze Menge desselben wohlgemischt und in Form feinen Staubes in dem Glase befindet.

Wendet man das Schlämmen oder Beuteln bei aus verschiedenen Gemengtheilen bestehenden Substanzen an, so entsteht ein sehr bedeutender Fehler, wenn man das beim ersten Schlämmen oder Beuteln erhaltene Pulver allein zur Analyse verwendet, weil dies die leichter zerreiblichen Gemengtheile im Vergleich mit den schwieriger pulverisirbaren in weit grösserem Verhältnisse enthält, als die urspüngliche Substanz. Man hat daher auch bei beiden Operationen sorgfältig darauf zu achten, dass kein Substanzverlust stattfindet, weil dieser sich ungleichmässig auf die verschiedenen Partien vertheilen kann. Sicherer ist es aber in solchen Fällen, wenn man die feine Zertheilung nur durch langes Reiben der trockenen Substanz bewirkt und auf Schlämmen und Beuteln verzichtet.

Wenn es sich darum handelt, den mittleren Gehalt eines nicht völlig gleichförmigen Körpers, also z. B. eines Eisenerzes etc., zu ermitteln, so verwandelt man zuerst eine grössere, den mittleren Durchschnitt darstellende Portion in gröbliches Pulver, mengt dies gleichförmig, verwandelt alsdann einen Theil des gröblichen Pulvers in feineres, mengt wieder gleichförmig und führt endlich den zur Analyse erforderlichen Antheil in ganz feines Pulver über. Zum Zerschlagen und gröblichen Pulvern grösserer Erzproben etc. empfiehlt sich am meisten ein Stahlambos. — Der, welcher in meinem Laboratorium gebraucht wird, besteht aus einer 85 Centimeter hohen, 26 Centimeter im Durchmesser haltenden Holzsäule, in welche eine Stahlplatte von 20 Centimeter Durchmesser und 3 Centimeter Dicke zur Hälfte eingelassen ist. Um dieselbe wird ein Messingring von 5 Centimeter Höhe gesetzt. Der gut verstählte Hammer hat an der Schlagfläche 5 Centimeter Durchmesser. Ein solcher Ambos empfiehlt sich namentlich dadurch, dass die Stahlflächen sehr leicht blank gescheuert werden können. — Zum Verwandeln des gröberen Pulvers in feineres bedient man sich zweckmässig einer glatt ausgedrehten, mörserartigen Reibschale von Stahl von etwa 130 Mm. oberem Durchmesser und 74 Mm. Tiefe der Höhlung, — das letzte Feinreiben wird in der Achatreibschale vorgenommen.

§. 26.

3. Das Trocknen.

Bei jedem Körper, den man quantitativ analysiren will, muss man einen bestimmten Ausgangspunkt für die Analyse haben, man muss den Körper in einem bestimmt charakterisirten Zustande zur Analyse verwenden, in einem Zustande, in welchem man ihn immer wieder erhalten kann. — Die wesentlichen Bestandtheile der zu analysirenden Körper sind nun in der Regel von einem unwesentlichen begleitet, nämlich von einer grösseren oder geringeren Menge Wasser, welches die Substanzen entweder in ihren Lamellen einschliessen, das ihnen von der Bereitung noch anhängt, oder welches sie aus der Luft angezogen haben. Es ist ersichtlich, dass wir von der wirklichen Menge einer Substanz keinen richtigen Begriff bekommen können, wenn wir nicht zuerst diese veränderliche Menge Wasser hinweggeschafft haben. Die meisten festen Körper müssen demnach getrocknet werden, ehe man sie zur Analyse verwendet.

Diese Operation ist für die Richtigkeit der Resultate von grösster Wichtigkeit; man kann sagen, dass ein sehr grosser Theil der bei Analysen vorkommenden Differenzen daher rührt, dass die Körper in verschiedenem Zustande der Trockenheit angewendet werden.

Viele Körper enthalten, wie bekannt, Wasser, welches ihnen entweder als zu ihrer Constitution gehörig — als Hydratwasser oder als Krystallwasser — eigenthümlich ist. Im Gegensatze zu diesem wollen wir das veränderliche, anhängende oder mechanisch eingeschlossene Wasser, auf dessen Entfernung sich das Trocknen in dem Sinne, der uns hier vor Augen schwebt, allein bezieht, Feuchtigkeit nennen.

Als Zweck beim Trocknen ist also festzuhalten, dass man alle Feuchtigkeit entfernen muss, ohne gleichzeitig gebundenes Wasser oder irgend einen anderen Bestandtheil des Körpers hinwegzunehmen. Wenn wir demnach einen Körper trocknen wollen, müssen wir seine Eigenschaften im trockenen Zustande mit Sicherheit kennen, wir müssen wissen, ob er beim Glühen, ob er bei 100°, ob er in getrockneter Luft, oder gar schon in Berührung mit der Atmosphäre Wasser oder sonstige Bestandtheile verliert. Aus diesen Daten lässt sich alsdann für jede Substanz die zweckmässigste Art des Trocknens abnehmen. — Die getrockneten Substanzen bringt man sogleich in fest zu verschliessende Gefässe; in der Regel in auf einer Seite zugeschmolzene grössere oder kleinere Glasröhren von hinlänglicher Wandstärke, so dass sie mit glatten Korken fest verschlossen werden können. Die Korke überzieht man zweckmässig mit Stanniol.

a. Körper, welche schon in Berührung mit der atmosphärischen Luft Wasser verlieren, z. B. Glaubersalz, krystallisirtes

kohlensaures Natron etc. — Sie sind daran leicht zu erkennen, dass sie an der Luft liegend erst matt und trübe werden und endlich ganz oder theilweise zu Pulver zerfallen.

Bei diesen Körpern ist es schwieriger als bei vielen anderen, den Zweck des Trocknens ganz zu erreichen. Um es zu bewerkstelligen, presst man die zerriebenen Salze zwischen dicken Lagen feinen weissen Fliesspapiers unter ziemlich starkem Druck, und wiederholt dies so oft mit erneutem Papier, bis die letzten Blätter durchaus keine Feuchtigkeit mehr aufnehmen. Es ist in der Regel zweckmässig, zwischen den einzelnen Pressungen nochmals zu zerreiben.

b. Körper, welche in Berührung mit der atmosphärischen Luft, falls sie nicht ganz trocken ist, kein Wasser verlieren, welche aber in künstlich getrockneter Luft verwittern, z. B. schwefelsaure Magnesia, Seignettesalz etc.

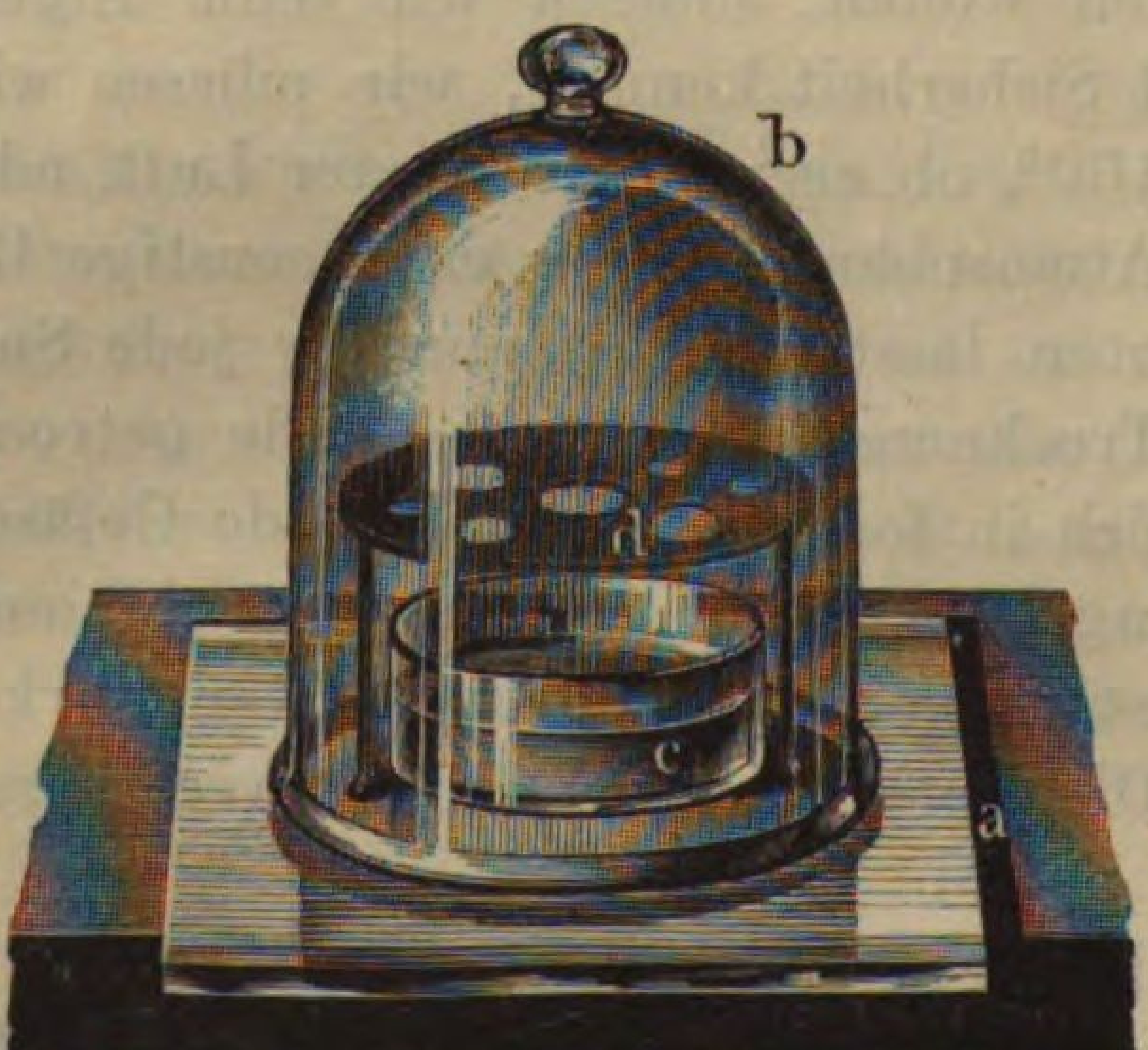
Man zerreibt dieselben, presst das Pulver, falls es sehr feucht ist, zwischen Papier (wie in a.) und lässt es nach dem Pressen noch eine Zeit lang in dünner Schicht auf Fliesspapier an einem vor Staub und directem Sonnenlicht geschützten Orte liegen.

§. 27.

c. Körper, welche in getrockneter Luft keine Veränderung erleiden, aber bei 100° Wasser verlieren, z. B. weinsteinsaurer Kalk etc.

Man zerreibt sie fein, bringt sie in dünner Schicht auf ein Uhrglas oder in ein flaches Schälchen und stellt sie in einen durch concentrirte Schwefelsäure oder Chlorcalcium trocken zu erhaltenden Luftraum. Man bewerkstelligt dies gewöhnlich in einem der folgenden Apparate, die den Namen Exsiccatoren führen und ausser zu dem genannten Zwecke namentlich auch noch dazu dienen, heisse Tiegel, Schälchen etc. in trockener Luft erkalten zu lassen.

Fig. 26.



In Fig. 26 ist *a* eine ebene, am besten matt geschliffene Glasplatte, *b* eine unten matt geschliffene Glocke, welche am Rande mit Talg bestrichen wird, *c* ein flaches Glas mit concentrirter Schwefelsäure, *d* eine Scheibe von Eisenblech, welche auf drei Füssen ruht und mit runden Oeffnungen von verschiedener Weite versehen ist, auf welche die die Substanz enthaltenden Uhrgläser, erkaltende Tiegel oder dergl. gestellt werden.

In Fig. 27 ist *a* ein am Rande abgeschliffenes und daselbst mit Talg bestrichenes, zum dritten oder vierten Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Becherglas, *b* eine ebenfalls abgeschliffene Glasplatte, *c* ist ein gebogener Bleidraht, auf welchem das Uhrglas mit der Substanz ruht.

Fig. 27.

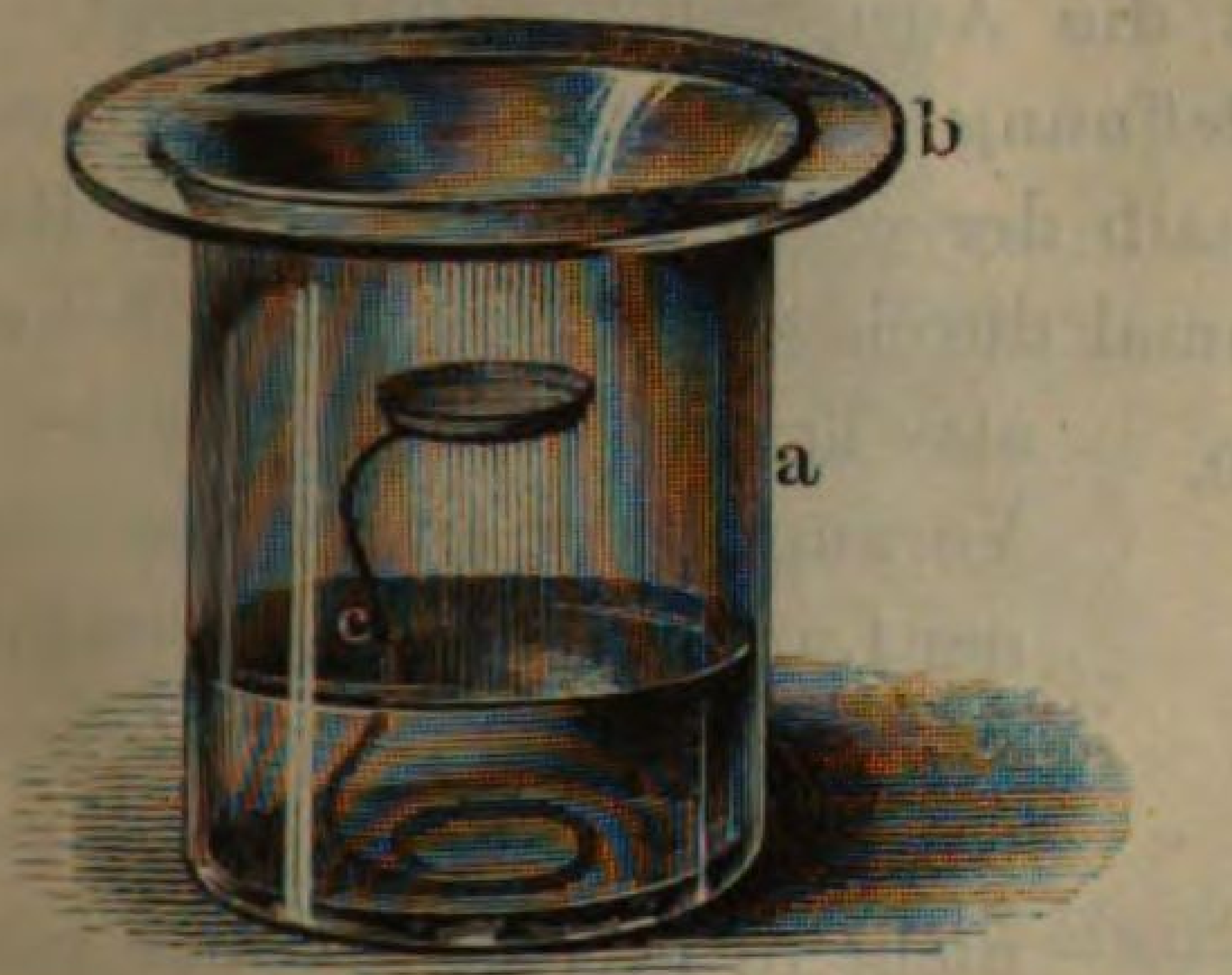


Fig. 29.

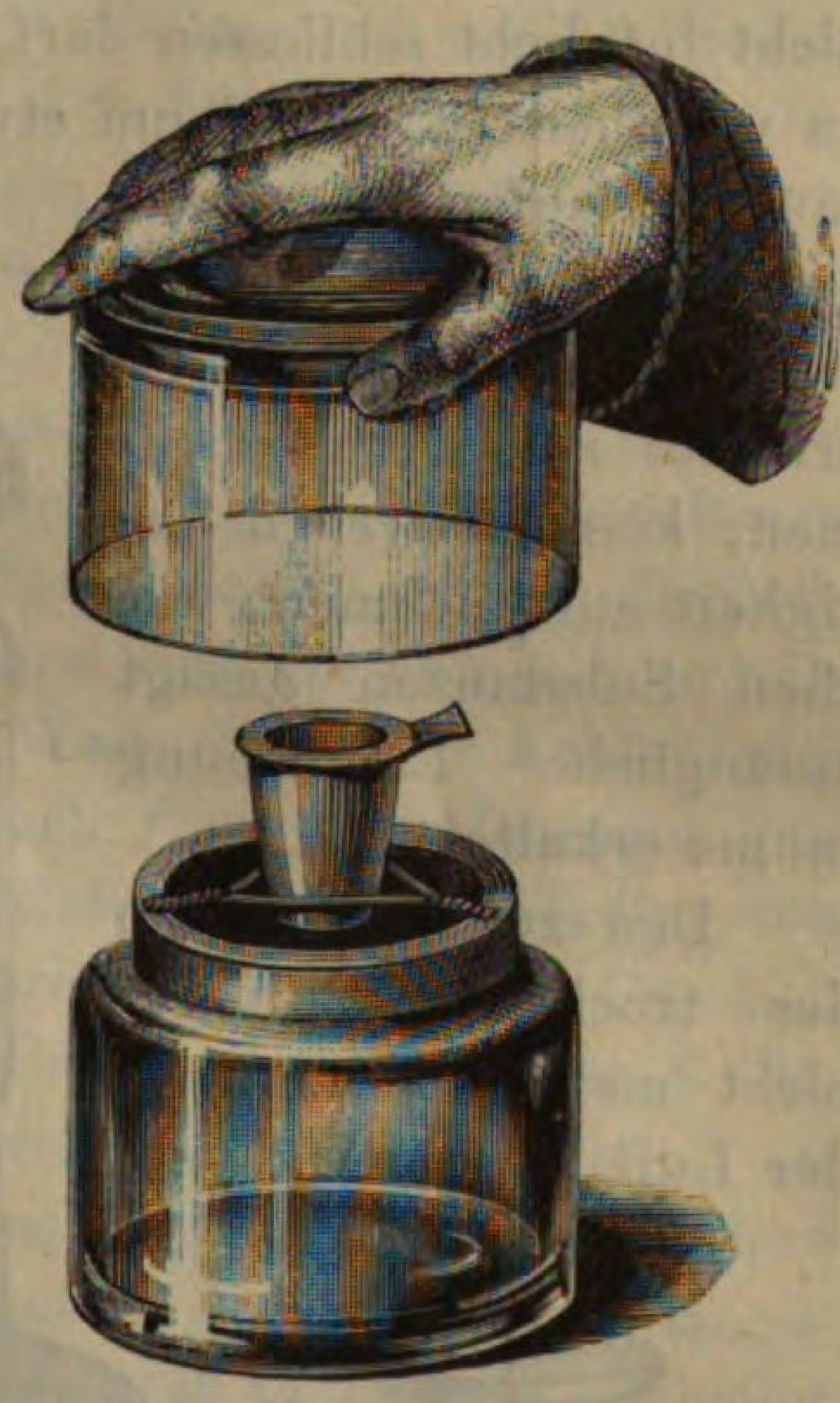


Fig. 28.

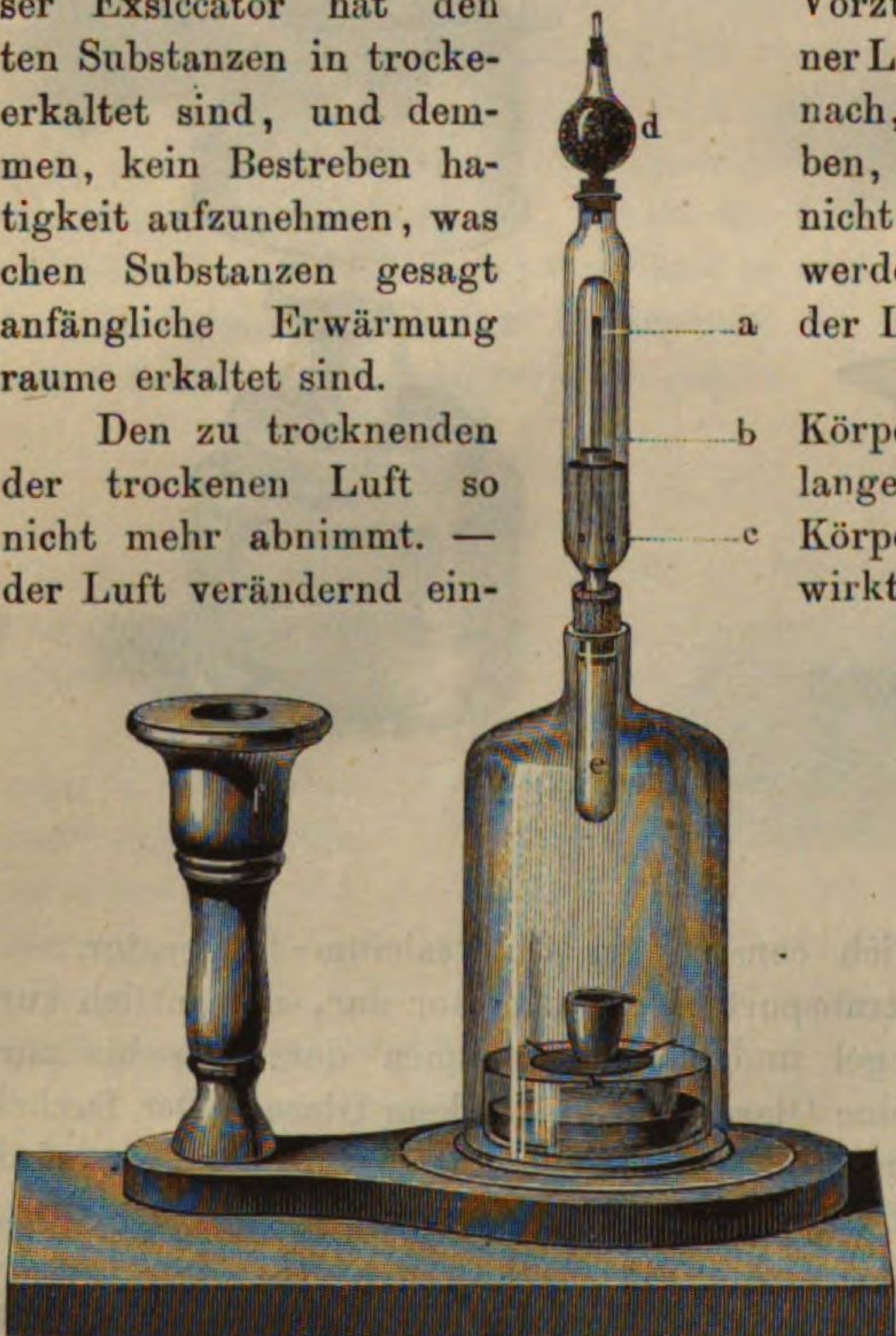


Fig. 28 ist ein ähnlich construirter Chlorcalcium-Exsiccator. — Fig. 29 stellt einen leicht transportablen Exsiccator dar, namentlich zur Aufnahme erkaltender Tiegel und zum Mitnehmen derselben bis zur Wage bestimmt. Er ist eine Glasdose von starkem Glase. Der Deckel muss luftdicht aufgeschliffen sein. Die Fläche, wo er anschliesst, wird mit Talg bestrichen. Der Durchmesser meiner Dosen ist aussen 105 Mm., die Wandungen sind 6 Mm. dick. Die Oeffnung hat 80 Mm. Durchmesser, die Büchse ist bis an den Falz 65 Mm. hoch, gleiche Höhe hat der Deckel. Die Höhe des etwas konisch geschliffenen Falzes beträgt 15 Mm. — In die Oeffnung passt genau ein mit einem innen anschliessenden Falze versehener Messingring, dessen oben aufliegender Rand nicht über die Glaswand hervorragen darf. An ihm befestigt ist das Dreieck von Eisendraht, besser Platindraht, in welches die Tiegel etc. gestellt werden. Die Dose wird zum dritten Theile mit Chlorcalcium gefüllt.

Fig. 30 a. f. S. stellt den von A. Schrötter construirten Exsiccator dar; er gestattet der Luft, welche sich ausdehnt, sobald heisse Tiegel in den Exsiccator gebracht werden, Austritt, zunächst durch das Röhr-

chen *a*, sodann durch die beiden an *b* unten zur Seite angebrachten Oeffnungen. Die durch die in *c* enthaltene Schwefelsäure aufsteigenden Luftblasen entweichen endlich aus der mit Chlorcalcium gefüllten Kugel *d*. Erkaltet der Apparat, so dringt auf demselben Wege wieder Luft, und zwar vollkommen getrocknete, ein. Gehen keine Luftblasen mehr durch die Schwefelsäure hindurch, so ist die Ausgleichung hergestellt. Das Röhrchen *e*, welches die untere Oeffnung des aufgesteckten Apparates nicht luftdicht schliessen darf, wesshalb der es haltende Kork mit Rinnen zu versehen ist, dient um etwa einmal durch *a* herabgerissene Schwefelsäure aufzufangen. *f* dient als Träger der Glocke. — Dieser Exsiccator hat den Vorzug, dass die in ihm erkalteten Substanzen in trockener Luft von herrschendem Drucke erkaltet sind, und demnach, aus dem Apparate genommen, kein Bestreben haben, Luft und mit dieser Feuchtigkeit aufzunehmen, was nicht in gleichem Grade von solchen Substanzen gesagt werden kann, die in einem durch anfängliche Erwärmung der Luft etwas verdünnten Luftraume erkaltet sind.

Fig. 30.



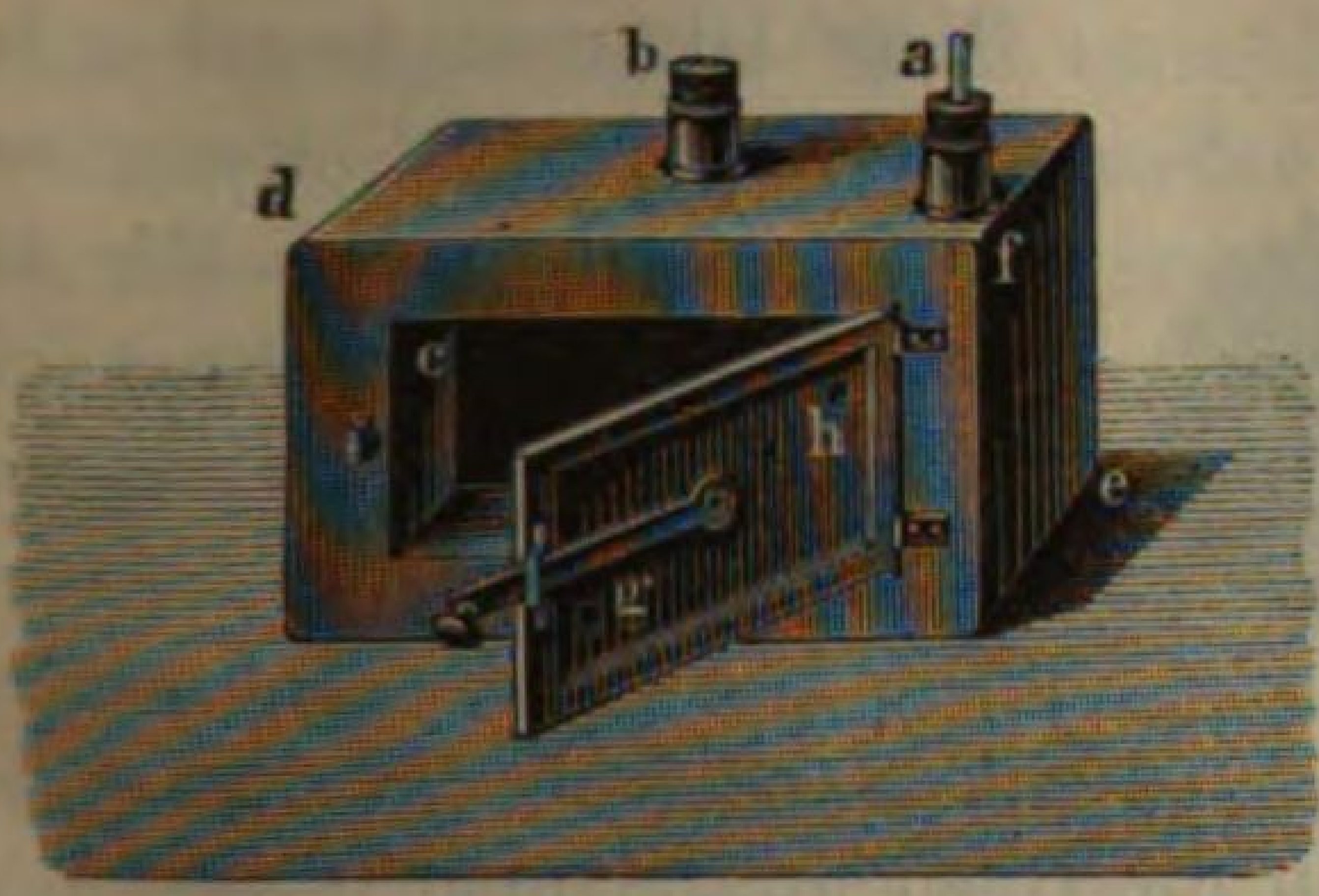
Den zu trocknenden Körper setzt man der Einwirkung der trockenen Luft so lange aus, bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt. — Körper, auf welche der Sauerstoff der Luft verändernd einwirkt, werden auf ähnliche Weise unter der Glocke einer Luftpumpe getrocknet. — Körper, welche in trockener Luft zwar kein Wasser, aber Ammoniak verlieren, werden über gebranntem Kalk, welchem man etwas gepulverten Salmiak beigemischt hat, also in einer wasserfreien, ammoniakhaltigen Luft, getrocknet.

§. 28.

d. Körper, welche bei 100⁰ C. ihre Feuchtigkeit vollständig verlieren, ohne sonst eine Veränderung zu erleiden, z. B. Weinstein, Zucker u. s. w. Sie werden im Wasserbade getrocknet und zwar entweder ohne Mitwirkung eines trockenen Luftstromes oder, bei schwieriger zu trocknenden Substanzen oder wenn das Trocknen beschleunigt werden soll, mit gleichzeitiger Anwendung eines solchen.

Fig. 31 stellt das am häufigsten in Gebrauch gezogene Wasserbad dar. Es ist entweder aus Weissblech, zweckmässiger aber aus Kupferblech gefertigt und, damit es auch als Oelbad benutzt werden kann, mit Messing gelöthet. Die Zeichnung macht jede ausführliche Auseinandersetzung überflüssig. Der innere Raum *c* ist auf fünf Seiten von der äusseren Hülle *de* umgeben, ohne damit zu communiciren. Die Löcher *g* und *h* haben zum Zwecke, Luftwechsel zu veranlassen, und erreichen denselben hinlänglich gut. Der äussere Raum wird bei dem Gebrauche etwa zur Hälfte mit Regenwasser gefüllt, die Oeffnung *b* ganz, die Oeffnung *a* hingegen durch einen Kork verschlossen, in welchen eine Glasröhre eingepasst ist. Soll das Wasserbad über Kohlenfeuer erhitzt werden, so gibt man ihm von *d* nach *f* eine Ausdehnung von etwa 20 Cm., zum Erhitzen über der Gas-, Spiritus- oder Oellampe von etwa 13 Cm., im ersteren Falle ist das innere Schränkchen 17 Cm. tief, 14 Cm. breit, 10 Cm. hoch, im letzteren 10 Cm. tief, 9 Cm. breit, 6 Cm. hoch. — Um die Temperatur im Inneren, welche 100⁰ C. nie ganz erreicht, wirklich auf 100⁰ zu bringen, schliesst F. Rochleder (briefliche Mittheilung) *b* mit einem zweischenkeligen Rohre, dessen äusserer längerer Schenkel in einen mit Wasser gefüllten Cylinder taucht. In *a* kommt in dem Falle eine hinlänglich hohe Trichterröhre, luftdicht eingesetzt in einen Kork. Ihr unteres Ende bleibt 1 Zoll vom Boden.

Fig. 31.

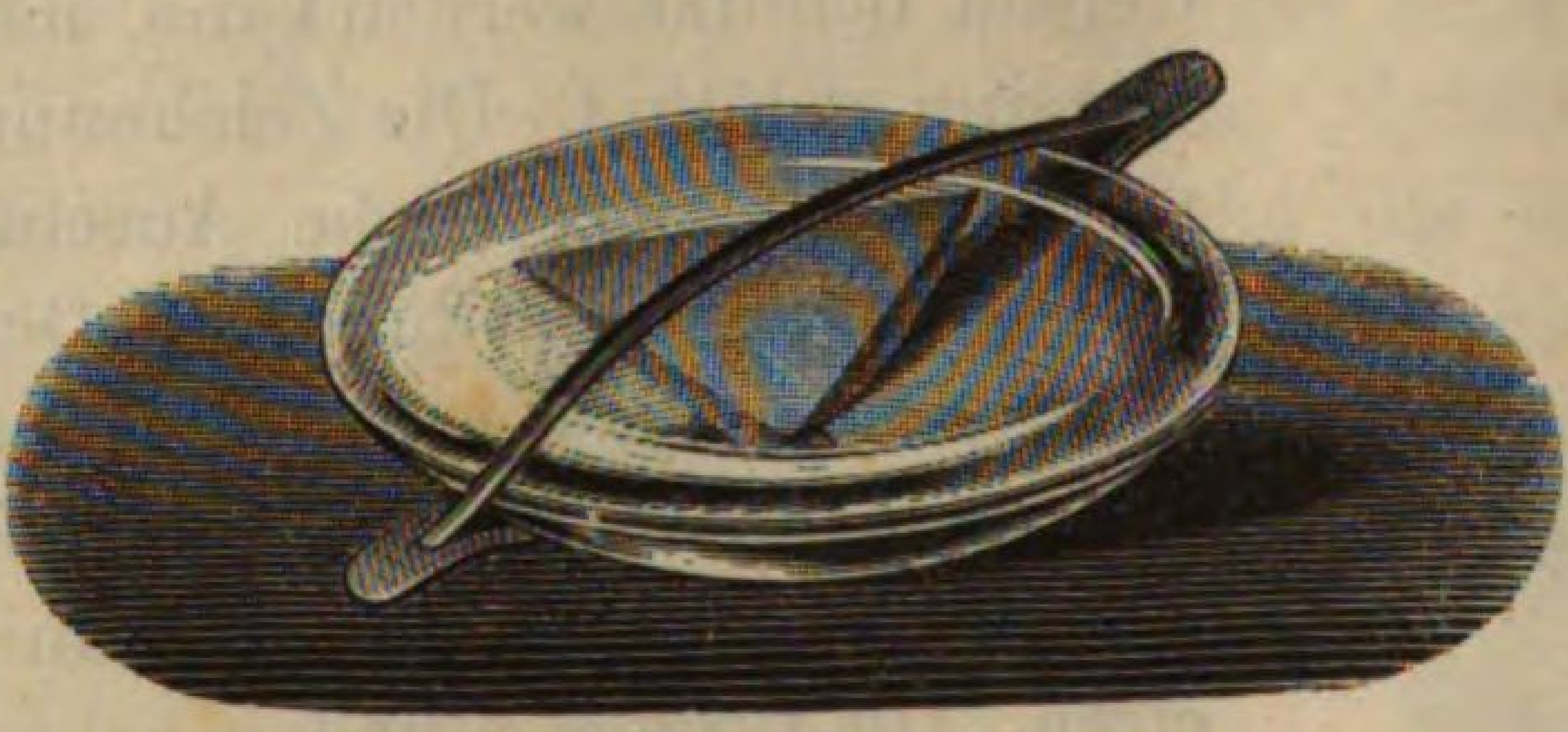


In grösseren analytischen Laboratorien wird gewöhnlich zum Behuf der Darstellung des destillirten Wassers den ganzen Tag über Wasser im Kochen erhalten. Ich gebe den Kesseln die Gestalt viereckiger, etwas länglicher Kasten, z. B. 120 Cm. lang, 60 Cm. breit, 24 Cm. hoch, lasse in die vordere Wand zwei Reihen solcher Trockenschränkchen, wie sie Fig. 31 zeigt, über einander einlöthen und gewinne dadurch so viele Schränkchen, dass fast jeder Praktikant ein besonderes benutzen kann. Den meisten Schränkchen gebe ich eine Breite und Tiefe von 11 bis 12 Cm. und eine Höhe von 8 Cm., einigen aber gebe ich grössere Breite und Tiefe, und zwar eine solche von 16 Cm., damit auch etwas grössere Schalen eingesetzt werden können.

Die zu trocknenden Substanzen kommen in der Regel auf Uhrgläsern in die dann zu verschliessenden Schränkchen. Während des Trocknens stellt man die Uhrgläser in einander, beim Wägen hingegen deckt man eins mit dem anderen. Ehe man sie auf die Wage stellt, müssen sie kalt geworden sein. Bei hygroskopischen Substanzen beugt man dem Umstande, dass sie beim Erkalten wieder Wasser anziehen, dadurch vor, dass man sehr gut schliessende Uhrgläser wählt, dieselben

zwischen eine Klammer schiebt, welche sie fest gegen einander presst (Fig. 32), und sie sammt der darin getrockneten Substanz unter einer Glocke über Schwefelsäure (Fig. 26) erkalten lässt. — Diese letzteren Angaben haben allgemeine Geltung und werden daher bei der Beschreibung des Trocknens mit anderen Apparaten nicht wieder angeführt.

Fig. 32.

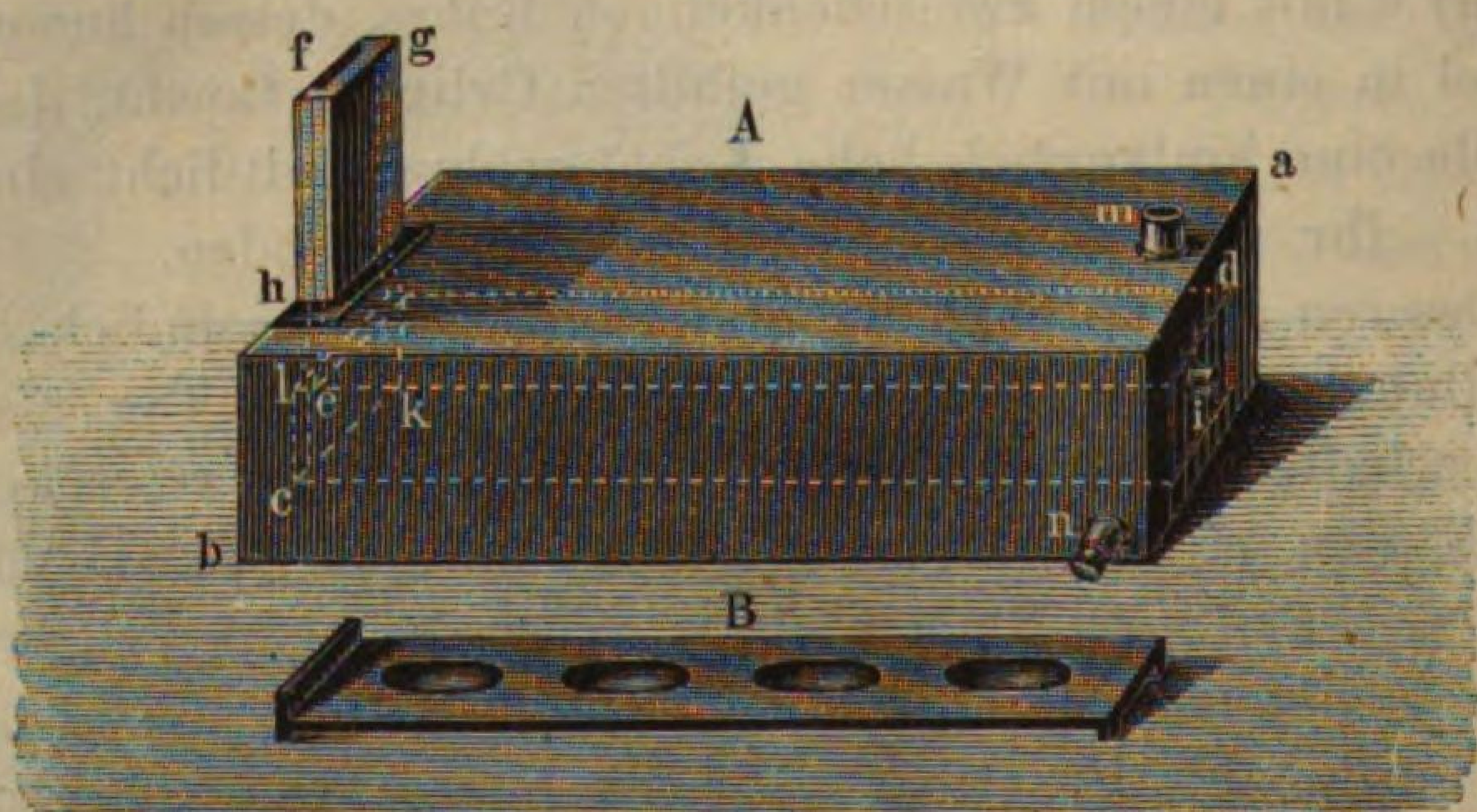


Die zum Gegeneinanderpressen der Uhrgläser dienenden Klammern, welche man, wenn die Gewichtsabnahme beim Trocknen bestimmt werden soll, von Anfang an als zu den Uhrgläsern gehörig betrachtet und mitwägt, bestehen entweder aus zwei etwa 10 Cm. langen und 1 Cm. breiten Streifen von dünnem Messingblech, welche auf einander gelegt und an den Enden auf eine Strecke von 5 bis 6 Mm. mit Schlagloth gut zusammengelöthet sind, oder sie werden aus einem Stücke dargestellt, so wie es die Figur zeigt.

Die folgenden Apparate dienen dazu, in einem Luftstrome zu trocknen.

Bei Fig. 33 wird der Luftstrom bloss durch die Erwärmung der Luft bewirkt, daher die Anwendung dieses Apparates sehr bequem ist.

Fig. 33.



ab ist ein Kasten von Kupfer- oder Weissblech, in welchem der Canal *cd* eingelöthet ist; mit diesem steht der aufsteigende Canal *ef* in Verbindung, welcher von der mit dem Kasten *ab* communicirenden Hülle *gh* auf drei Seiten umgeben ist. Diese Hülle ist oben nicht mit einer Oeffnung versehen. Bei *i* ist ein rundes, in den Canal führendes, mit einem Kork verschliessbares Loch, *lk* lässt sich mit einem in einem Falze laufenden, gut passenden Schieber verschliessen.

Beim Gebrauche wird durch die Oeffnung *m* die äussere Hülle mit Wasser halb angefüllt (die Oeffnung *n*, welche dazu dient, das Wasser

abzulassen, ist mit einem Kork verschlossen) und dieses zum Kochen erhitzt. Die zu trocknenden Substanzen werden auf Uhrgläsern in die Höhlungen des in Fig. 33 B abgebildeten Schiebers gesetzt, dieser bei *lk* in den Canal eingebracht und der Canal alsdann durch das oben genannte vorzuschiebende Blech verschlossen.

In dem durch ihn umgebenden Dampf erhitzten Schornsteine entsteht alsbald ein Strömen der erwärmten Luft nach oben, welches zur Folge hat, dass durch die Oeffnung *i* kalte Luft nachdringt, über die zu trocknenden Substanzen hinströmt und die verdunstende Feuchtigkeit mit hinwegführt.

Den nachtheiligen Umstand, dass die Substanzen durch die nachströmende kalte Luft immer etwas unter 100^0 erhalten werden, beseitigt man leicht, wenn man die Luft durch eine unter dem Canal seiner ganzen Länge nach angelöthete, hin- und zurückführende Röhre in diesen eintreten lässt. Die Luft ist alsdann schon auf 100^0 erhitzt, bevor sie mit den Substanzen in Berührung kommt. Es ist diese Röhre auf der Zeichnung weggelassen worden, um der Deutlichkeit letzterer keinen Eintrag zu thun. — Sehr zweckmässig kann man auch die Oeffnung *m* mit verschieden grossen, runden, in die Oberseite des Kastens geschnittenen und mit Deckeln verschliessbaren Ausschnitten vertauschen, auf die man kleine Schalen zum Abdampfen aufsetzt. — Dem Apparat gibt man je nach Bedürfniss eine Länge von 20 bis 30 Cm., eine Tiefe von 15, eine Höhe von etwa 10 Cm. Der Canal sei 6 Cm. breit und 3 Cm. hoch. — Sollte man statt des durch den kleinen Schornstein bewirkten schwachen Luftstromes einen stärkeren wünschen, so bläst man mittelst eines Gasometers, eines Kautschukballons oder einer sonstigen Vorrichtung durch die Oeffnung *i* Luft ein, welche man durch Schwefelsäure oder ein Chlorcalciumrohr hat streichen lassen, oder man lässt den kleinen Schornstein in ein rundes Rohr auslaufen, verschliesst die Oeffnung mit einem eine Glasröhre tragenden Stopfen und saugt aus dieser mittelst einer Wasserluftpumpe (s. §. 47) oder eines Aspirators (*d* in Fig. 34) die Luft aus, welche man vor ihrem Eintritt in *i* durch Schwefelsäure hat streichen lassen. — Wünscht man eine höhere Temperatur, als die des siedenden Wassers, so füllt man den (kupfernen) Apparat mit Oel und bestimmt die Temperatur durch ein Thermometer, welches man mit Hülfe eines Korks in die Oeffnung *m* steckt.

In Fig. 34 (a. f. S.) wird der Luftstrom durch ausfliessendes Wasser bewirkt.

a ist ein zum dritten Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefüllter Kolben, *c* ein Glasgefäss (eine sogenannte Liebig'sche Trockenröhre), *d* ein Gefäss von Blech, bei *e* mit einem Hahn versehen, im Uebrigen so eingerichtet, wie die Figur zeigt. — Fig. 35 ist ein kleiner Kessel von Weissblech, verschliessbar durch den mit den Ausschnitten *a* und *b* versehenen Deckel.

Beim Gebrauche kommt die zu trocknende Substanz in *c* und dieses

in das Kesselchen Fig. 35, in welchem über einer Gas- oder Spirituslampe Wasser zum Kochen erhitzt wird. *d* wird mit Wasser gefüllt, als-

Fig. 34.

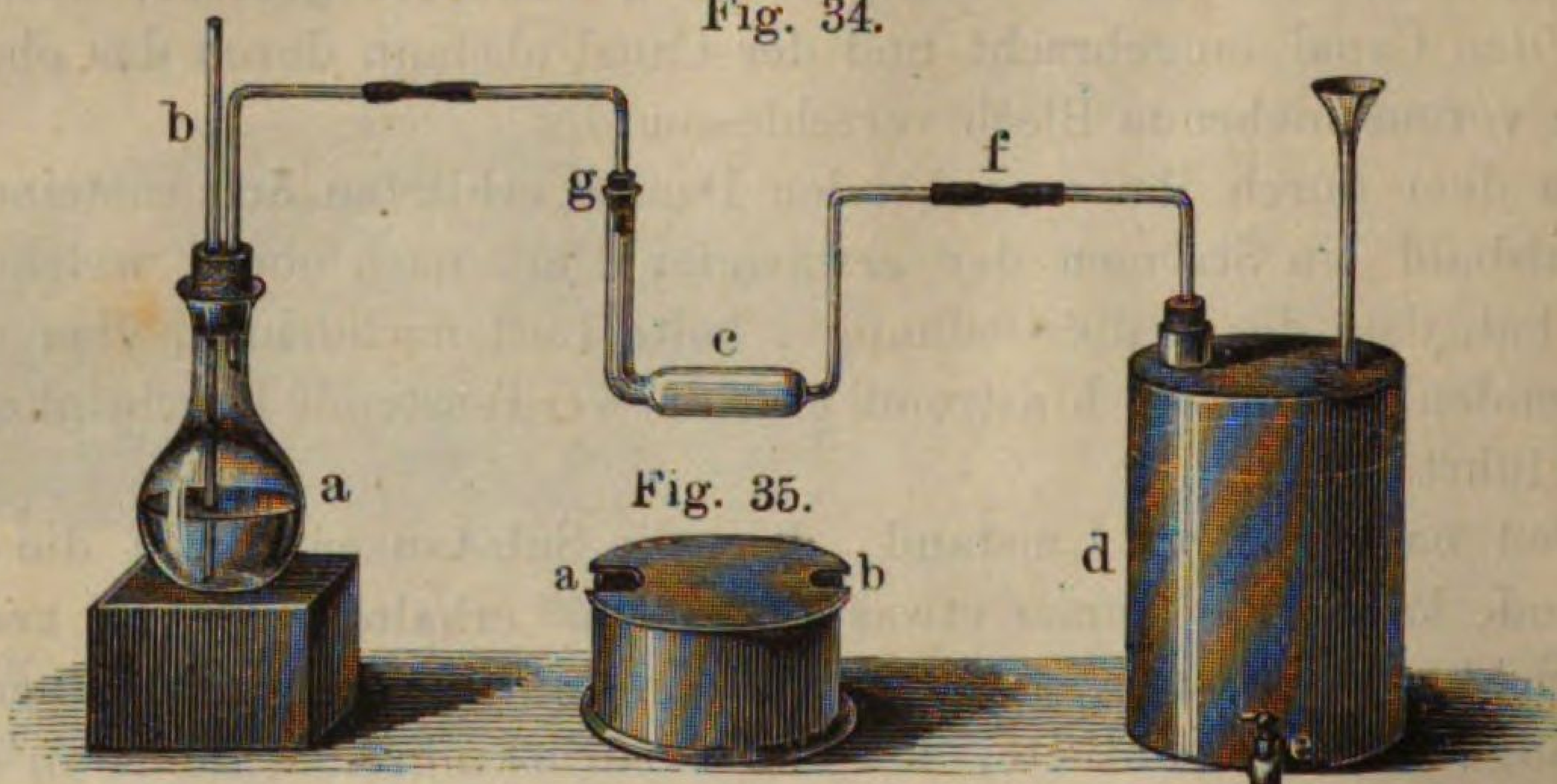


Fig. 35.

dann *c* durch den Kork *g* mit dem Kolben *a*, durch das Kautschukröhrchen *f* mit *d* verbunden. Oeffnet man jetzt den Hahn *e*, so dass das Wasser austropft, so dringt die Luft bei *b* ein, wird durch die Schwefelsäure entwässert und streicht alsdann trocken über die in *c* enthaltene erhitzte Substanz; diese war am Anfange sammt dem Glasgefässe *c* gewogen, sie wird nach dem Trocknen wieder in ihm gewogen und das Trocknen fortgesetzt, bis die letzten Wägungen nicht mehr differiren. — Ist man im Besitze einer Wasserluftpumpe (s. §. 47), so ersetzt man den Aspirator zweckmässig durch eine solche. — Gegen Ende des Trocknens schaltet man bei *f* eine kleine, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre ein. Da durch den Luftstrom die Substanz in *c* immer abgekühlt wird, so erreicht sie niemals wirklich 100°; es ist daher zuweilen zweckmässig, statt des Wassers eine gesättigte Kochsalzlösung in das Kesselchen zu bringen.

Berücksichtigt man diesen Umstand, so trocknen in dem zuletzt genannten Apparate Substanzen am schnellsten. Für solche, welche bei 100° schmelzen oder zusammensintern, ist er jedoch nicht geeignet. — Zu Bestimmungen der Feuchtigkeitsmenge einer Substanz ist der Apparat weniger zu empfehlen, als zum blossen Trocknen derselben, weil das Glas bei der andauernden Einwirkung des siedenden Wassers etwas angegriffen wird und das Gewicht des Trockenrohres somit im Laufe der Operation ein wenig abnimmt. Bei manchen Glassorten ist dies mehr, bei anderen weniger hervortretend.

§. 29.

e. Körper, welche bei 100° ihre Feuchtigkeit nicht vollständig oder erst nach sehr langer Zeit verlieren, die aber beim Glühen zersetzt werden.

Zum Trocknen solcher wendet man Luft-, Oel-, Paraffin- oder Queck-

silber-Bäder oder auch Trockenscheiben an, und trocknet bei 110°, 120° C. und bei noch höheren Temperaturen, bald mit, bald ohne Luftstrom, bald im luftverdünnten Raum, bald in verdünnter Kohlensäure.

Fig. 36 und Fig. 37 sind **Luftbäder** von einfachster Construction, ersteres zum gleichzeitigen Trocknen mehrerer, letzteres zum Trocknen einer Substanz besonders geeignet.

a b in Fig. 36 ist ein Kasten von starkem Kupferblech mit Messing gelöthet, von 15 bis 20 Cm. Breite und Tiefe und entsprechender Höhe.

Fig. 36.

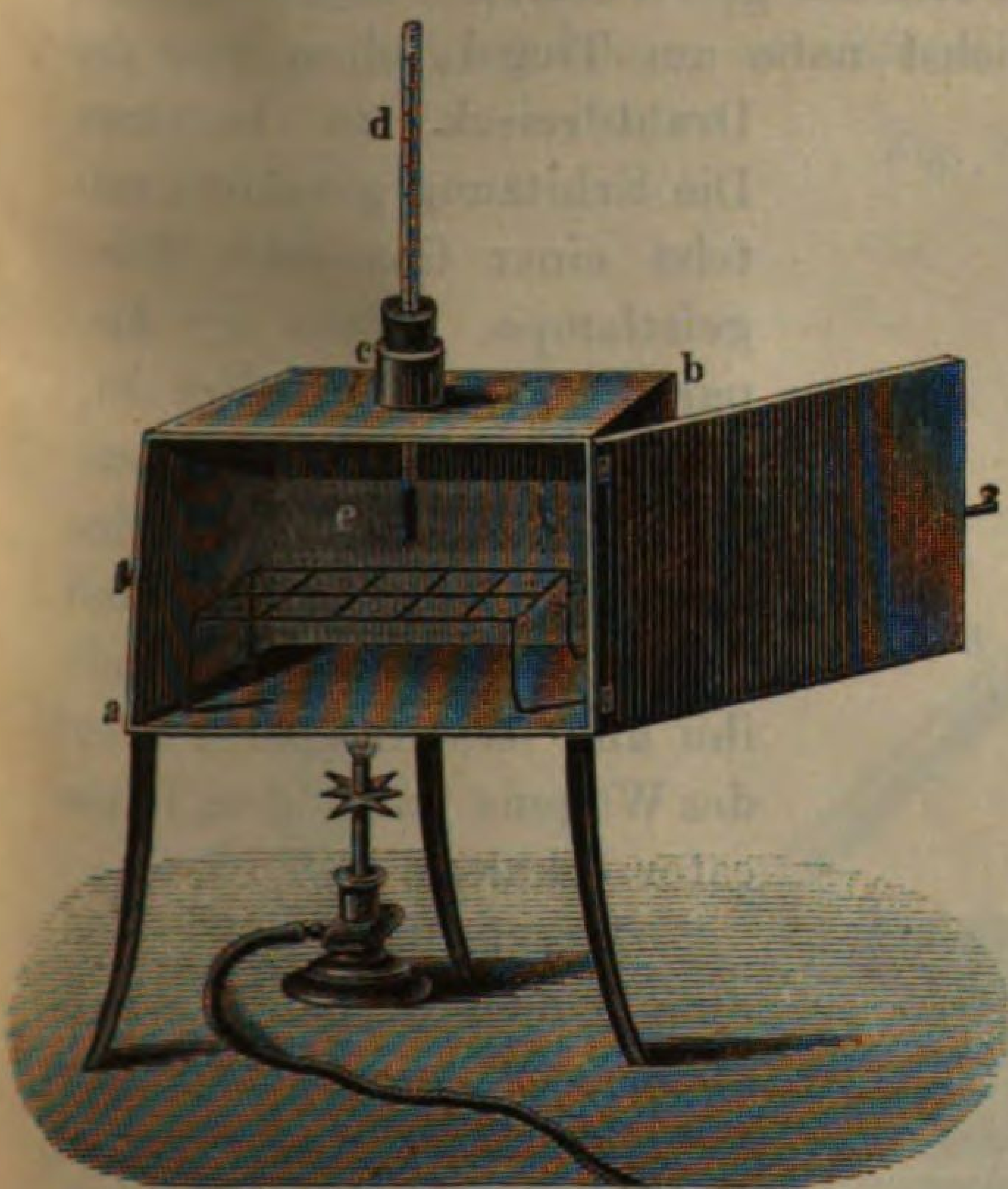
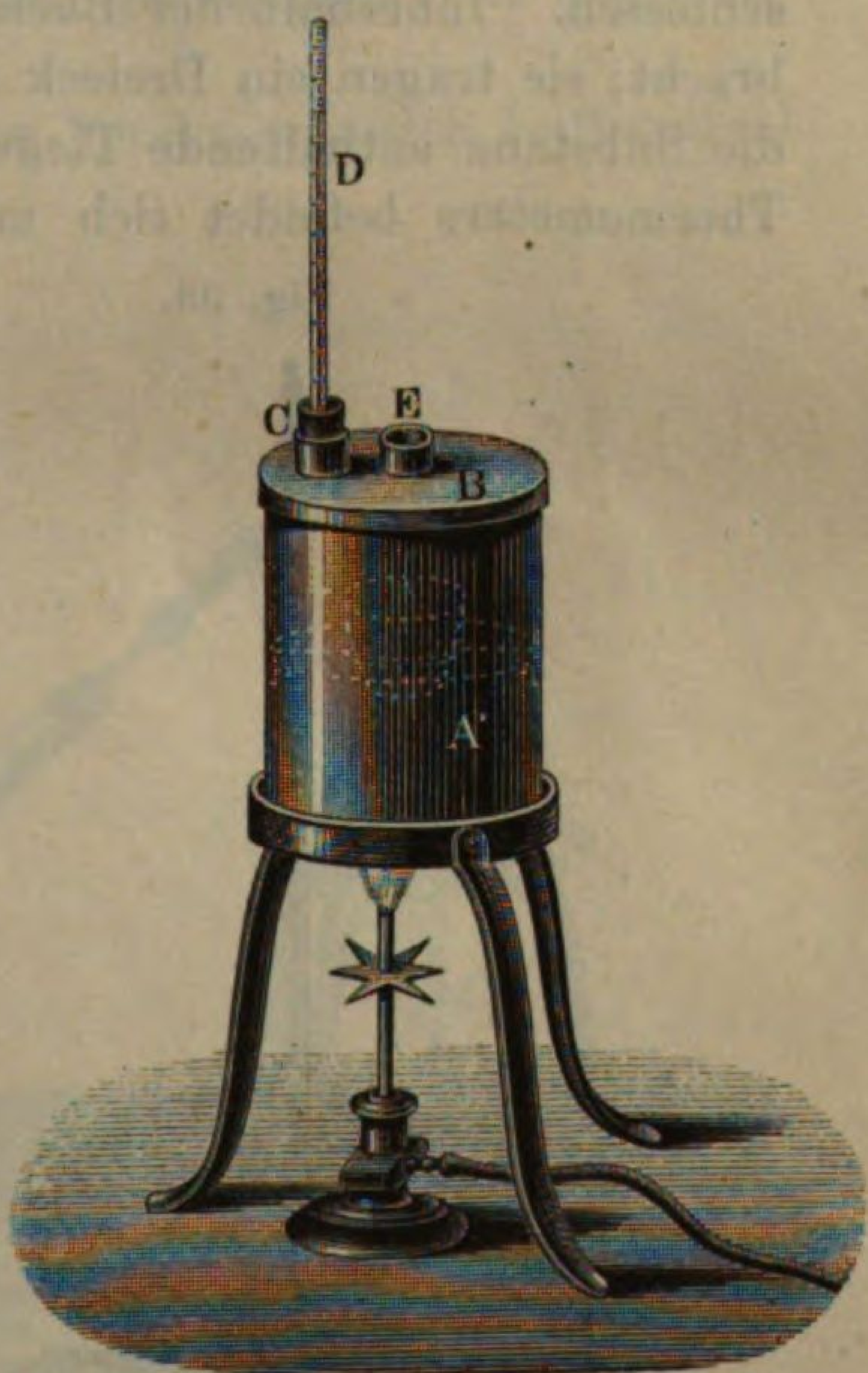


Fig. 37.



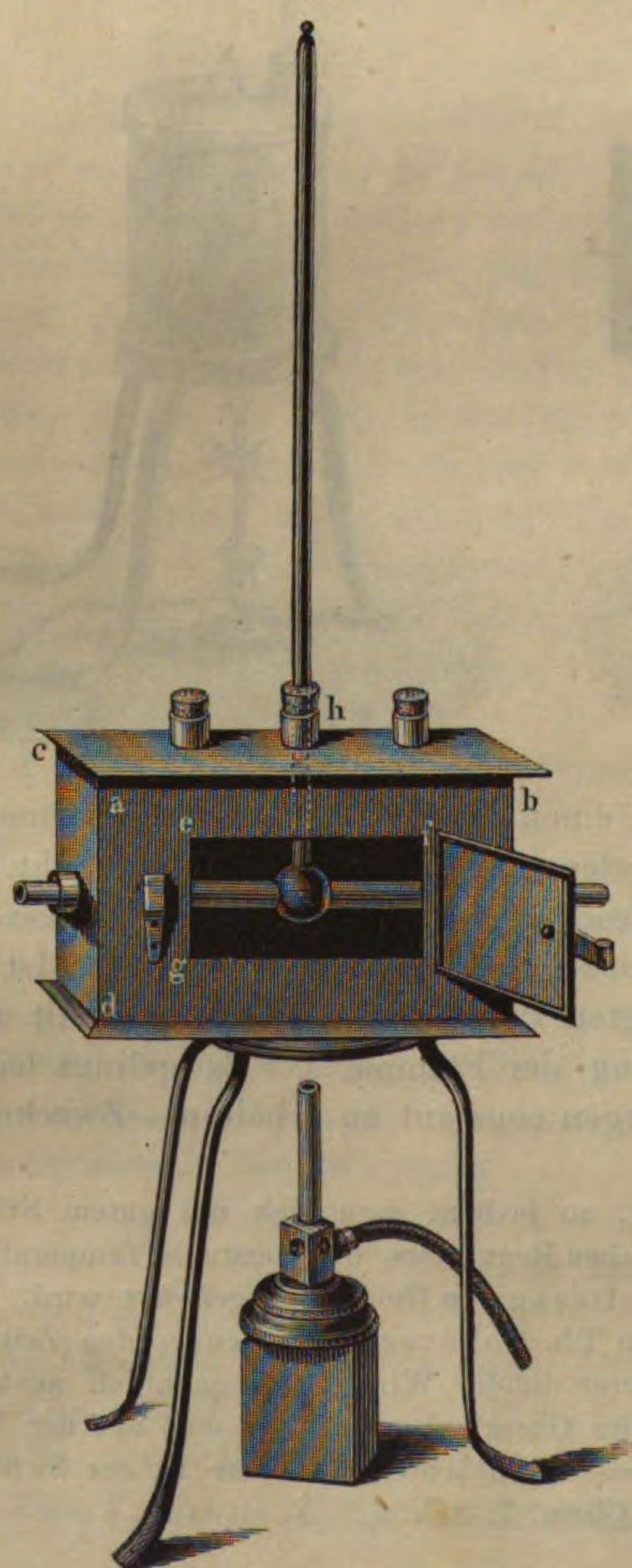
Durch die Oeffnung *c* ragt das in einen Kork eingeklemmte Thermometer *d* in den inneren Raum des Kastens. *e* ist ein Gestell von Draht, auf welches die Uhrgläser mit den zu trocknenden Substanzen gesetzt werden. Das Erhitzen geschieht mit einer Gas-, Spiritus- oder Oellampe. Ist die Temperatur bis zu dem beabsichtigten Punkte gestiegen, so erhält man sie auf demselben durch Regulirung der Flamme *). Es gelingt leicht, die Hitze mit geringen Schwankungen constant zu erhalten. Zweckmäs-

*) Benutzt man Gas zum Erhitzen, so bedient man sich mit gutem Erfolge des von Bunsen verbesserten Kemp'schen Regulators, um constante Temperaturen zu erzielen, wie solcher von Mechanicus Desaga in Heidelberg geliefert wird. Eine veränderte Construction desselben ist von Th. Schorer empfohlen worden (Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 213). — Noch sicherer in der Wirkung, namentlich auch bei plötzlichen Veränderungen im Drucke des Gases, aber auch — weil auf der Wirkung eines Elektromagneten beruhend — wesentlich complicirter ist der Scheibler'sche Regulator (Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 88).

sig ist es, um die Abkühlung von aussen möglichst zu beschränken, über den ganzen Apparat eine Hülle von Pappe zu stülpen, welche vorn eine bewegliche Wand hat.

Fig. 37 besteht aus einer Büchse von starkem Kupferblech, *A*, von etwa 11 Cm. Höhe und 9 Cm. Durchmesser. Sie ist verschlossen durch den mit schmalem Rand versehenen, lose schliessenden Deckel *B*, welcher zwei Oeffnungen *C* und *E* hat. *C* ist bestimmt zur Aufnahme des mittelst eines Korks einzusetzenden Thermometers, *E* gestattet den Wasserdämpfen Ausgang und wird je nach Umständen gar nicht oder lose verschlossen. Innerhalb der Büchse sind in halber Höhe drei Stifte angebracht; sie tragen ein Dreieck von mässig dickem Draht, auf welches der die Substanz enthaltende Tiegel unbedeckt gesetzt wird. Die Kugel des Thermometers befindet sich möglichst nahe am Tiegel, ohne aber das Drahtdreieck zu berühren. Die Erhitzung geschieht mittelst einer Gas- oder Weingeistlampe. Wenn der Apparat so weit erkaltet ist, dass man denselben gut anfassen kann, nimmt man den Deckel ab, bringt den noch warmen Tiegel heraus, bedeckt ihn und lässt ihn zum Behuf des Wägens unter dem Exsiccator erkalten.

Fig. 38.

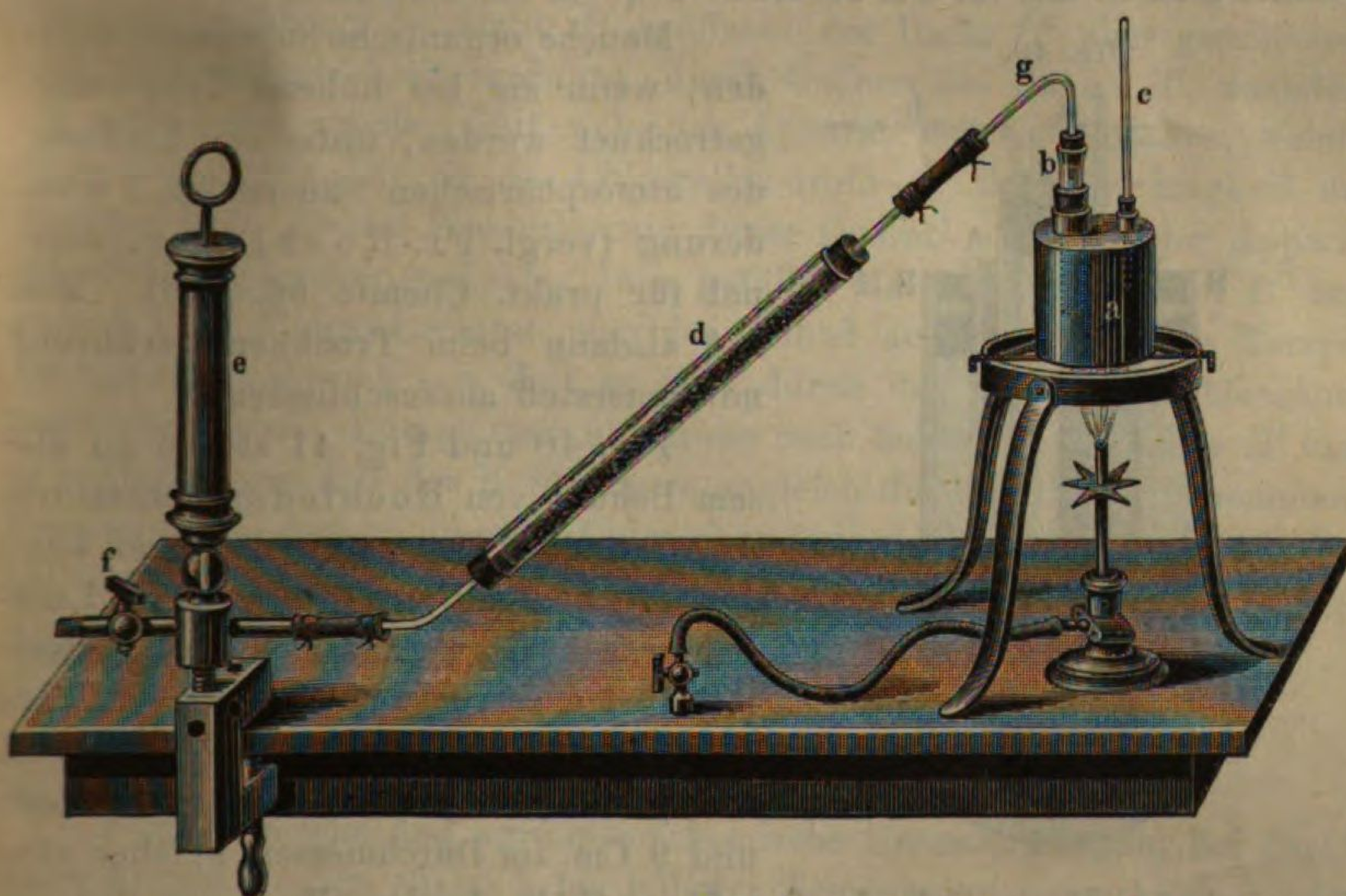


Das Luftbad, Fig. 38, dient zum Trocknen von Substanzen in einer Kugelröhre, bei gleichzeitiger Anwendung eines trockenen Luftstromes. Dasselbe ist von Eisenblech angefertigt und stellt, wie man sieht, ein hohles Kästchen dar. Folgende Dimensionen entsprechen dem Zwecke vollkommen gut. $ab = 20$, $ac = 13$, $ad = 12$, $ef = 11$, $eg = 6$ Cm. Der Durchmesser der auf beiden Seiten angebrachten kurzen Ansätze beträgt 16 Mm. Das Thermometer wird so weit herabgeschoben, dass seine Kugel die der Kugelröhre seitlich berührt und mit derselben in

gleicher Höhe ist. Zu dem Ende darf die Oeffnung *h* nicht genau in der Mittellinie, sondern sie muss 1 Cm. hinter derselben angebracht sein. — In diesem Apparate kann man leicht eine Temperatur von 200 bis 260° C. hervorbringen. — Um den trockenen Luftstrom herzustellen, verbindet man das eine der hervorragenden Enden des Kugelrohrs mit einer Wasserluftpumpe (§. 47) oder einem Aspirator, wie in Fig. 34, das andere mit einem Chlorcalciumrohr oder einer concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Flasche (Fig. 34 *a* auf S. 58) und saugt anfangs rascher, zuletzt langsamer. Soll das Rohr mit der getrockneten Substanz gewogen werden, so lässt man es erkalten, während noch getrocknete Luft hindurchstreicht.

Bei dem Luftbade Fig. 39 wird das Trocknen durch Luftwechsel und luftverdünnten Raum unterstützt.

Fig. 39.



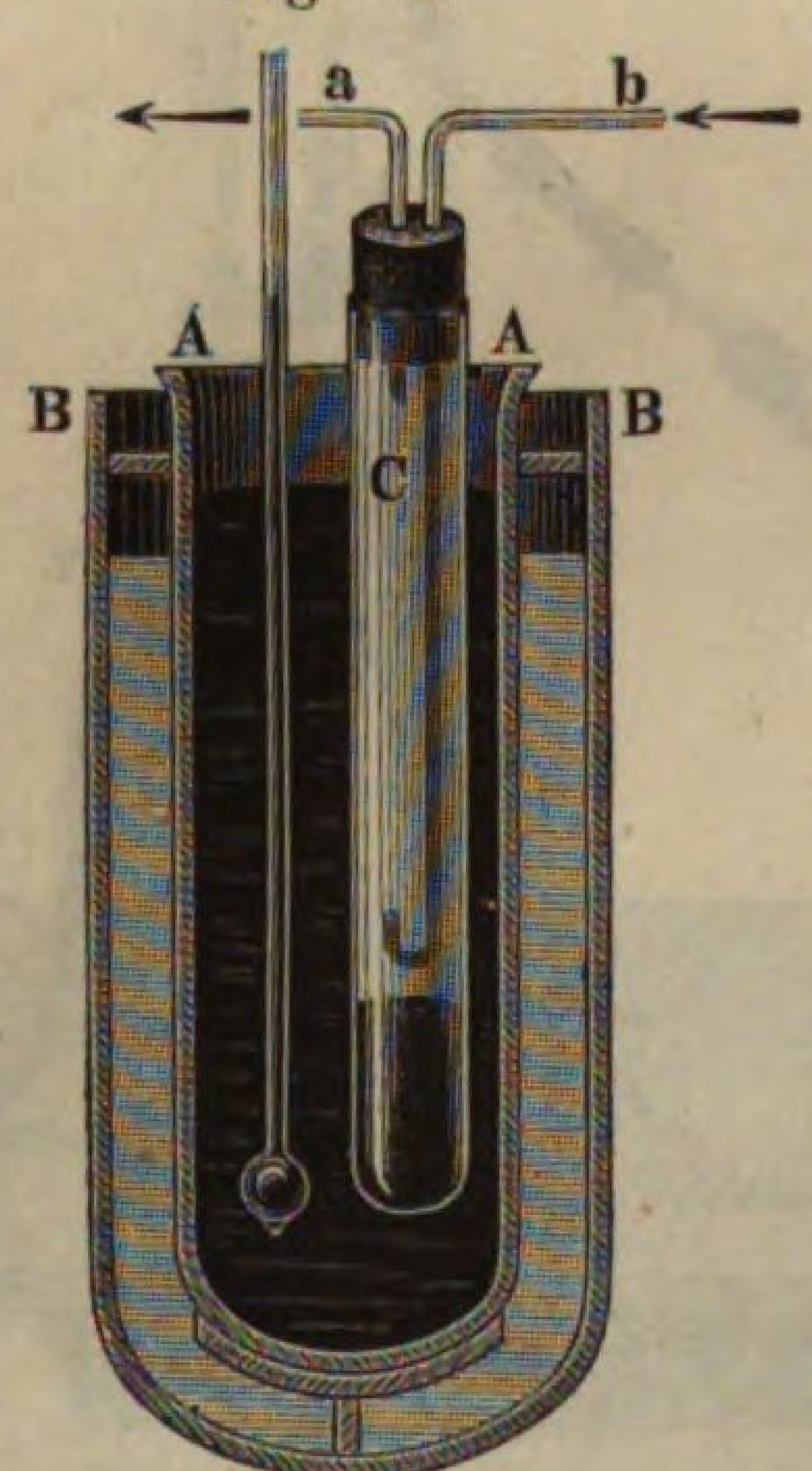
a ist ein oben mit zwei Oeffnungen versehenes, mit Messing gelöthetes Gefäss von starkem Kupferblech, *b* ein Glasröhrchen, in welchem sich die Substanz befindet, *c* ein Thermometer, *d* eine Chlorcalciumröhre, *e* eine kleine Handluftpumpe, welche selbstredend auch durch eine Wasser- oder Quecksilberluftpumpe ersetzt werden kann.

Beim Gebrauche erhitzt man *a* bis zum erwünschten Grade und pumpt alsdann *b* und *d* luftleer. Nach einigen Minuten lässt man durch den Hahn *f* wiederum Luft einströmen, welche über das Chlorcalcium streichend völlig getrocknet wird, pumpt wieder aus und fährt so fort, bis in der Röhre *g* sich nicht der mindeste Beschlag von Feuchtigkeit mehr zeigt, wenn man sie durch Umgeben mit äthergetränkter Baumwolle abkühlt.

§. 30.

Als Oelbad dient in der Regel das in Fig. 31 auf S. 55 dargestellte Trockenschränkchen von Kupfer, dessen äussere Hülle alsdann zu $^2/_3$ mit geläutertem Rüböl gefüllt wird. Zur Erkennung der Temperatur setzt man mittelst eines durchbohrten Korkes in die Oeffnung *a* ein Thermometer ein, so dass seine Kugel fast bis zum Boden reicht, jedenfalls aber ganz von Oel umgeben ist. — Da das Oel beim Erhitzen einen üblen und belästigenden Geruch verbreitet, so ersetze ich dasselbe gern durch Paraffin. — Auch das in Fig. 39 auf S. 61 dargestellte Luftbad kann als Oelbad benutzt werden. Soll hierbei die Substanz nach dem Trocknen in dem Röhrchen gewogen werden, so wählt man ein kürzeres Röhrchen, welches sich in das im Oel stehende bequem einschieben lässt.

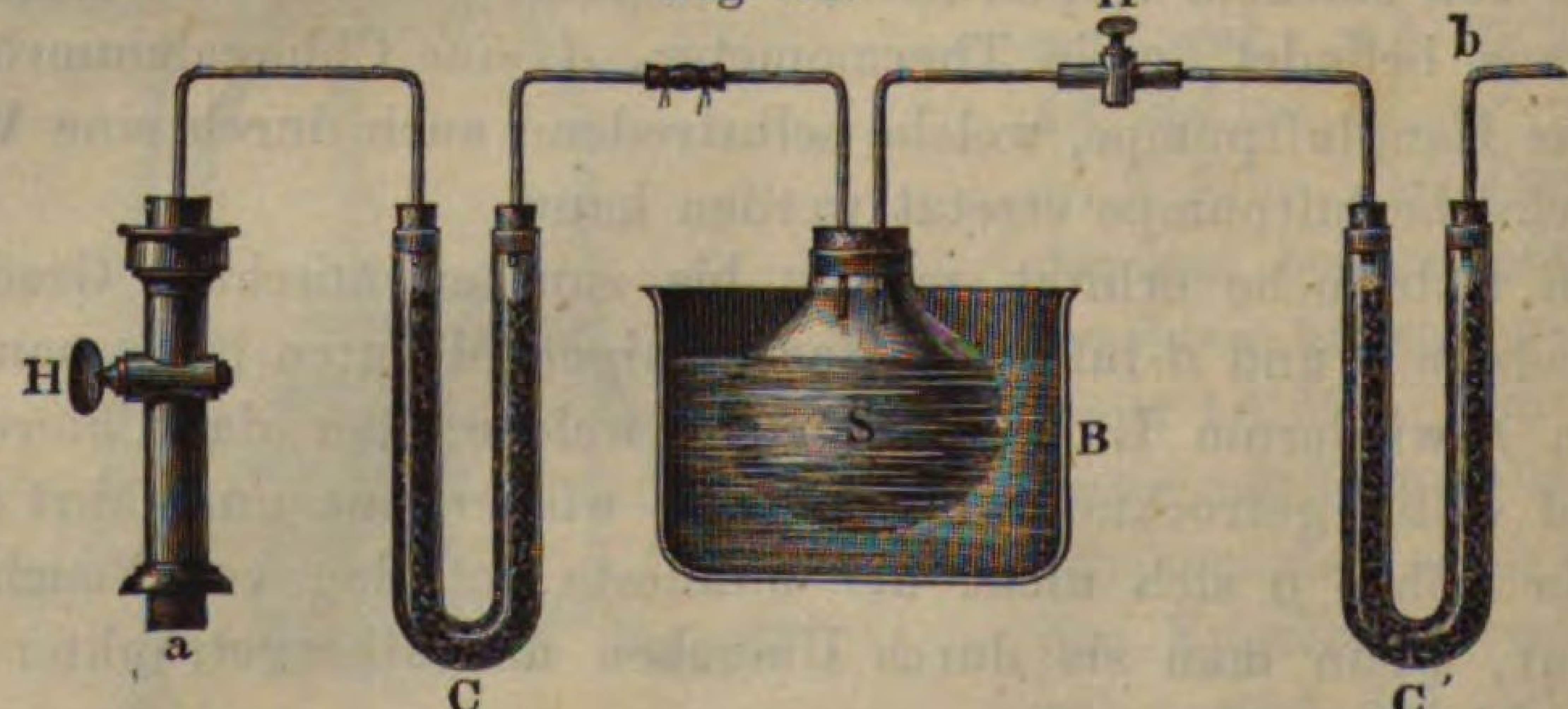
Fig. 40.



Manche organische Substanzen erleiden, wenn sie bei höherer Temperatur getrocknet werden, unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffes Veränderung (vergl. Fr. Rochleder, Journal für prakt. Chemie 66. 208). Man hat alsdann beim Trocknen Berührung mit Sauerstoff auszuschliessen.

Fig. 40 und Fig. 41 stellen zu diesem Behufe von Rochleder construirte Apparate dar. Der erstere derselben kann auch mit Vortheil zum Trocknen im Luftstrome benutzt werden. — Bei dem zweiten wird das Trocknen in einem verdünnten Gase vorgenommen. *B* in Fig. 40 ist ein Cylinder von Kupferblech, 18 Cm. hoch und 9 Cm. im Durchmesser, welcher eine entsprechende Menge Oel oder Paraffin enthält. In denselben wird das aus Eisen oder aus Glas bestehende, Quecksilber enthaltende Gefäss *A* eingesetzt

Fig. 41.



und in geeigneter Art befestigt. In dieses Quecksilber taucht ein Thermometer und das Glasrohr *C*, worin sich die zu trocknende Substanz befindet. Durch *b* tritt das trockene Gas (Wasserstoff, Kohlensäure, Luft etc.) ein, in dessen Strom die Substanz getrocknet werden soll, bei *a* entweicht dasselbe und zwar erforderlichenfalls durch eine gewogene Chlorcalciumröhre. Um Stäuben zu verhüten, ist die das Gas zuführende Röhre aufwärts gebogen. — Das Quecksilber in *A* hat den Vortheil, dass das Rohr *C* nach dem Herausnehmen und Abwischen vollkommen rein ist. — In Fig. 41 wird der Hahn *H* bei *a* auf die Luftpumpe geschraubt, bei *b* ist der Apparat mit einem Kautschuksack (oder auch einer Blase), der mit Kohlensäure gefüllt ist, durch einen Kautschukschlauch verbunden. *B* ist ein Oelbad, dessen Temperatur durch ein Thermometer ersichtlich; in dem Bade befindet sich ein Gefäss von starkem Glase mit weiter Mündung *S*, welches dazu dient, die zu trocknende, in einem unten zugeschmolzenen, möglichst weiten Glasrohre befindliche Substanz aufzunehmen. Durch Pumpen, während der Hahn *H* geöffnet, der Hahn *H'* aber geschlossen ist, wird in S die Luft verdünnt, durch Oeffnen des Hahns *H'*, nachdem *H* geschlossen wurde, füllt sich der Apparat mit Kohlensäure, welche beim Durchgange durch das Chlorcalciumrohr *C'* ihre Feuchtigkeit abgegeben hat. Durch Wiederholung dieser Operationen wird der Apparat gänzlich mit trockener Kohlensäure gefüllt. Man schliesst darauf *H'* und pumpt aus. Hierauf erhitzt man das Oelbad auf den beliebigen Temperaturgrad, während von Zeit zu Zeit durch den Hahn *H'* Kohlensäure zugelassen wird. Pumpt man nun diese nach Schluss des Hahnes *H'* aus, so entfernt man mit der Kohlensäure zugleich die von ihr aufgenommene Feuchtigkeit, welche in dem Chlorcalciumrohre *C* zurückbleibt. Innerhalb einer Stunde ist das Trocknen vollendet.

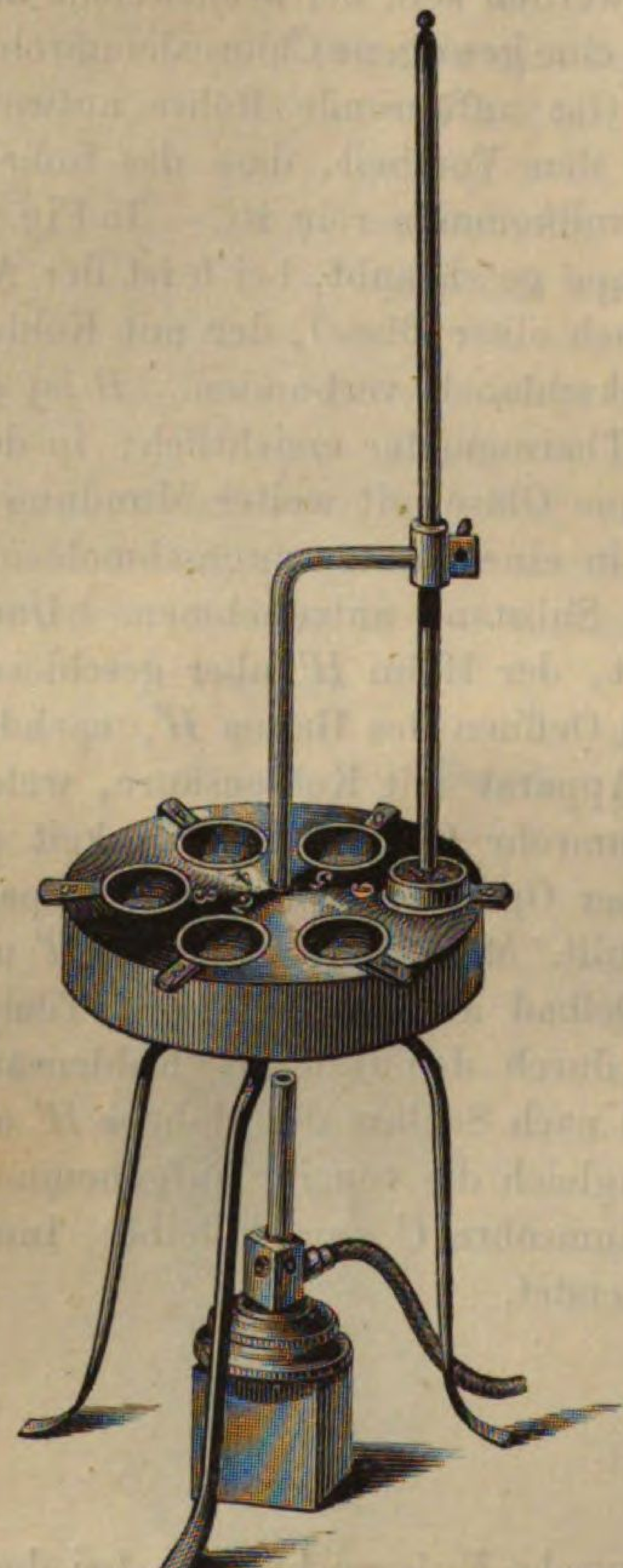
§. 31.

Für technische und agricultur-chemische Untersuchungen, bei denen eine Anzahl Proben zugleich bei höherer Temperatur getrocknet werden sollen, empfehle ich die in Fig. 42 (a. f. S.) dargestellte, von mir construirte Trockenscheibe.

Die auf dem Dreifusse ruhende abgedrehte gusseiserne Scheibe hat 21 Cm. Durchmesser und 37 Mm. Dicke. Dieselbe hat somit eine bedeutende Masse, — ihr Gewicht beträgt 8 Kilogramme. Hierin liegt der Grund, dass sie sich sehr gleichmässig erwärmt, und dass man den gewünschten Temperaturgrad leicht einhalten kann. — In der Scheibe befinden sich, in gleichen Abständen um das Centrum vertheilt, sechs glatt ausgedrehte cylindrische Vertiefungen, in welche sechs gedrehte cylindrische Messingpfännchen, von 55 Mm. Durchmesser und 18 Mm. Höhe im Lichten, ein wenig lose eingepasst sind, so dass sie auch nach dem Erwärmen leicht herausgenommen werden können. Jedes Pfännchen hat

einen kleinen Stiel, welcher der Peripherie der Scheibe zugewendet und ebenfalls in diese eingelassen ist; auf den Stielen sind die Nummern 1 bis 6 eingeschlagen, eben solche befinden sich auch hinter den cylindrischen Vertiefungen, so dass jedes Pfännchen immer in seine bestimmte Vertiefung kommt. Die Mittelpunkte der Pfännchen sind von dem Centrum der Scheibe 6,5 Cm. entfernt, die Ränder derselben liegen mit der Oberfläche der Scheibe in einer Ebene. — Von den Pfännchen sind fünf für die Proben (Erzproben, Pflanzentheile etc.), das sechste zur Aufnahme des Thermometers bestimmt. Zu dem Ende passt in das letztere ein Messingring, der 3 Cm. über die Oberfläche herausragt. Das durch denselben erhöhte Pfännchen füllt man mit Messing- oder Kupferfeile und senkt in diese die Kugel des Thermometers so ein, dass sie den Boden berührt. — Die Wärmequelle lässt man auf das Centrum der Scheibe wirken.

Fig. 42.



f. Körper, welche bei mässigem Glühen keine Veränderung erleiden, z. B. schwefelsaurer Baryt, Pottasche etc., sind am leichtesten von Feuchtigkeit zu befreien. Man bringt sie in einen Platin- oder Porzellantiegel und erhitzt sie über der Gas- oder Weingeistlampe, bis der Zweck erreicht ist. Nach einigem Abkühlen bringt man die noch heissen Tiegel unter den Exsiccator und wägt nach dem Erkalten.

III. Allgemeines Verfahren bei quantitativen Analysen.

§. 32.

Wenn man eine allgemeine analytische Methode mit einiger Schärfe aufstellen will, so muss der Kreis der Körper, für welche sie passend sein soll, ein wenigstens in seinen äusseren Umrissen begrenzter sein; denn

wenn man einen Weg machen will, so muss man die Punkte kennen, die er berühren soll. Um mich in dieser Hinsicht sicher zu stellen, schicke ich voraus, dass ich bei Aufstellung des jetzt folgenden allgemeinen analytischen Verfahrens nur die Trennung und Gewichtsbestimmung der Metalle und ihrer Verbindungen mit Metalloiden, ferner der Säuren und salzartigen Verbindungen unorganischer Natur im Auge habe. Für andere Verbindungen lässt sich nicht gut eine allgemein gültige Methode entwerfen, man müsste denn das anführen wollen, dass ihre Bestandtheile in der Regel erst in Säuren oder Basen verwandelt werden müssen, ehe man zu ihrer Trennung und Gewichtsbestimmung übergehen kann, so bei Schwefelphosphor, Chlorschwefel, Chlorjod, Schwefelstickstoff etc.

Von den zu untersuchenden Substanzen wird vorausgesetzt, dass sie ihren Eigenschaften nach und nach der Qualität ihrer Bestandtheile genau bekannt sind. Aus diesen Daten lässt sich alsdann ersehen, ob die Bestimmung aller Bestandtheile auf directe Weise nothwendig ist, ob dieselbe in einer und derselben Menge der Substanz vorgenommen werden kann, oder ob es zweckmässiger ist, zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile verschiedene Quantitäten der Substanz in Arbeit zu nehmen. Man hat z. B. ein Gemenge von Chlornatrium und wasserfreiem schwefelsaurem Natron; das Verhältniss, in dem sie gemengt sind, soll gefunden werden. Es wäre hier gewiss überflüssig, jeden einzelnen Bestandtheil direct zu bestimmen; eine einfache Betrachtung zeigt uns, dass die Kenntniss der Chlor- oder Schwefelsäure-Menge schon hinreicht, die gestellte Frage zu beantworten, — sie lehrt uns ferner, dass, sofern wir Chlor und Schwefelsäure bestimmen, wir sogar eine untrügliche Controle für die Richtigkeit der Analyse haben, indem beide sammt den ihnen äquivalenten Mengen Natrium und Natron zusammen gleich sein müssen dem Gewichte der genommenen Mischung.

Diese Bestimmungen könnte man nun entweder mit einer und derselben Menge Substanz ausführen, indem man zuerst die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt, dann im Filtrat die Salzsäure durch Silberlösung fällte, oder man könnte zu jeder dieser Bestimmungen eine besondere Quantität des Gemenges verwenden. — Hat man keinen Mangel an Substanz, so ist die letztere Verfahrungsweise, im Falle man mit völlig homogenen Substanzen zu thun hat und sofern sie überhaupt angeht, bequemer und meist auch von genauerem Resultat, weil man bei der ersteren durch das bei Trennungen unvermeidliche Auswaschen immer so beträchtliche Mengen Flüssigkeit erhält, dass die Analyse dadurch verzögert und ein Verlust weniger leicht vermieden wird.

Ehe man eine Analyse beginnt, entwerfe man sich, wenigstens bei allen grösseren oder schwierigeren Arbeiten, einen genauen schriftlichen Plan und mache während der ganzen Arbeit genaue schriftliche Notizen über Alles, was man thut. Es ist im höchsten Grade unklug, sich bei grösseren Arbeiten auf das Gedächtniss verlassen zu wollen. Kommen Die, welche glauben dies thun zu können, 8 oder 14 Tage nach dem Be-

ginn der Analyse an die Ausarbeitung, so merken sie in der Regel zu spät, dass sie Vieles vergessen haben, was zu wissen ihnen jetzt wichtig erscheint. Das Geistige und Wissenschaftliche in der chemischen Analyse ist die Entwerfung und genaue Prüfung des Planes; Scharfsinn und klares Ueberschauen aller einschlagenden chemischen Verhältnisse müssen sich dabei unterstützen. Wer ohne durchdachten Plan arbeitet, hat nicht das Recht zu sagen, er treibe Chemie; denn ein gedankenloses Aneinanderreihen von Filtrationen, Abdampfungen, Glühungen und Wägungen, und wären die einzelnen Operationen auch noch so sorgfältig ausgeführt, ist nicht Chemie.

Wir gehen jetzt zu den einzelnen, immer oder meist bei der eigentlichen Analyse vorkommenden, Operationen über.

§. 33.

1. Das Abwägen der Substanz.

Die Menge des Körpers, welcher zur Analyse zu verwenden ist, hängt von der Art der Bestandtheile ab, und es ist demnach eigentlich unmöglich, dieselbe im Allgemeinen näher zu bezeichnen. Um im Kochsalz das Chlor zu bestimmen, ist ein halbes Gramm und selbst noch weniger hinreichend; von obigem Gemenge von Glaubersalz und Kochsalz würde 1 Gramm genügen, von Pflanzenaschen, zusammengesetzteren Mineralien etc. ist es nothwendig, 3 bis 4 Gramm oder noch mehr zu nehmen etc. Eine Quantität von 1 bis 3 Gramm kann sonach als die in den meisten Fällen geeignete bezeichnet werden. — Sollen aber von Substanzen Bestandtheile bestimmt werden, die nur in sehr geringer Menge in denselben enthalten sind, z. B. Alkalien in Kalksteinen, Phosphor oder Schwefel im Gusseisen etc., so ist man oft genöthigt, zur Bestimmung dieser Bestandtheile weit grössere Mengen der Substanz, z. B. 10, 20, 50, 100 oder 200 Gramm in Arbeit zu nehmen.

Je mehr Substanz man nimmt, um so genauer fallen die Analysen aus, je weniger man verwendet, um so schneller kommt man in der Regel zum Ziel. Man strebe darnach, Genauigkeit und Zeitersparniss auf passende Weise zu verbinden. Je weniger Substanz man nimmt, um so genauer muss man wägen, je mehr man verwendet, um so weniger schadet eine Ungenauigkeit. Man pflegt bei Analysen in etwas grösserem Maassstabe bis auf 1 Milligramm, bei solchen ganz kleiner Mengen Substanz auf $^1/_{10}$ Milligramm genau zu wägen.

Handelt es sich darum, von einer zu analysirenden Substanz **eine** Portion abzuwägen, so wägt man häufig zunächst zwei auf einander passende Uhrgläser oder auch einen Platintiegel mit Deckel leer, bringt dann die Substanz hinein, wägt wieder und zieht das zuerst gefundene Gewicht von dem zuletzt gefundenen ab. Diese Art des Abwägens empfiehlt sich

aber nur dann, wenn man den Körper in den Uhrgläsern oder dem Tiegel weiter behandeln will, wenn er nicht geneigt ist anzuhaften, oder wenn man sich zum Ab- oder Ausspülen anhaftender Theilchen des Wassers bedienen kann. — Soll die Substanz in eine Kochflasche oder ein Becherglas gebracht und darin mit einem concentrirten Lösungsmittel behandelt werden, so nimmt man das Abwägen besser in einem kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen vor.

Es ist zur Beurtheilung der zu verwendenden Substanzmenge zweckmässig, das Gewicht des Röhrchens annähernd zu kennen. Nachdem man die Substanz eingefüllt, wägt man genau, schüttet alsdann fast die ganze Menge oder einen emtsprechenden Theil derselben in das zur weiteren Behandlung bestimmte Gefäss, wägt wieder und findet so die Substanzmenge aus der Gewichtsabnahme des Röhrchens. — Bei hygroskopischen Substanzen muss das Röhrchen verschlossen werden. Das Einschieben eines Röhrchens in ein passendes zweites (Fig. 43) gewährt in der Regel einen genügenden Verschluss. — Sollen zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile eines Körpers verschiedene Quantitäten desselben in Arbeit genommen werden, so ist es zweckmässig, dieselben hinter einander abzuwägen. Man bedient sich alsdann immer am besten eines Glasröhrchens und bestimmt das Gewicht der einzelnen Portionen auf die Weise, dass man aus dem Röhrchen in die geeigneten Gefässe in eins nach dem anderen die passende Menge herausschüttet und dieselbe jedesmal durch die Gewichtsabnahme des Röhrchens bestimmt.

Fig. 43.



Sehr oft kann man sich auch dadurch die Arbeit wesentlich erleichtern, dass man eine grössere Quantität der Substanz abwägt, sie zu $^1/_4$, $^1/_2$ oder $^1/_1$ Liter löst und dann zu den einzelnen Bestimmungen aliquote Theile mit der 50 oder 100 CC. Pipette herausnimmt. Die erste und wesentlichste Bedingung dieses Verfahrens ist natürlicherweise die, dass die Pipetten mit den Messkolben genau übereinstimmen. (§. 18 u. §. 20.)

§. 34.

2. Die Wasserbestimmung.

Enthält der zu untersuchende, durch geeignetes Trocknen (§. 26 — 32) von anhaftender Feuchtigkeit befreite Körper Wasser, so macht man meistentheils mit der Bestimmung desselben den Anfang. Diese Operation ist in der Regel einfach, zuweilen schwieriger. Die geringere oder grössere Schwierigkeit ist davon abhängig, ob die Verbindungen ihr Wasser leicht abgeben oder nicht, ob sie Glühhitze vertragen, ohne zersetzt zu werden, und ob sie auch schon bei gelinderem Erhitzen ausser dem Wasser noch andere flüchtige Stoffe verlieren.

Von der genauen Ausführung der Wasserbestimmung ist es häufig abhängig, ob die Constitution einer Verbindung richtig erkannt wird oder nicht; in vielen Fällen, z. B. bei der Analyse von Salzen bekannter Säuren, reicht die Bestimmung des Wassergehaltes allein hin, um die Formel der Salze aufzustellen. Die Bestimmung des Wassergehaltes ist daher eine der am häufigsten vorkommenden, wie eine der wichtigsten Aufgaben der quantitativen Analyse. Ihre Ausführung geschieht auf zweierlei Art, entweder aus dem Gewichtsverlust der Substanz, oder durch directe Wägung des Wassers.

§. 35.

a. Wasserbestimmung aus dem Gewichtsverlust.

Dieselbe wird ihrer Einfachheit halber am häufigsten angewendet. Je nach der Beschaffenheit des auf seinen Wassergehalt zu prüfenden Körpers befolgt man dabei eine oder die andere der folgenden Methoden.

α. Die Substanz lässt sich glühen, ohne anderweitige Bestandtheile zu verlieren und ohne Sauerstoff aufzunehmen.

Man wägt dieselbe in einem Platin- oder Porzellantiegel ab und erhitzt bei anfangs sehr gelinder, allmählich verstärkter Hitze über der Gas- oder Weingeistlampe. Nachdem der Tiegel einige Zeit im Glühen erhalten worden ist, lässt man ihn etwas abkühlen, bringt ihn noch warm unter den Exsiccator und wägt nach dem Erkalten. Man glüht alsdann nochmals und wägt nach dem Erkalten wiederum. — Zeigt die letzte Wägung keine Gewichtsabnahme mehr, so ist die Bestimmung beendigt, andernfalls muss sie wiederholt werden, bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmen.

Bei Silicaten hat man darauf zu sehen, dass das Glühen möglichst gesteigert werde, indem manche derselben (z. B. Talk, Speckstein, Nephrit) ihr Wasser erst in der Rothgluth abzugeben anfangen und es erst in der Gelbgluth vollständig verlieren (Th. Scheerer, Jahresber. von Liebig und Kopp 1851. 610). — Solche Körper glüht man daher über dem Gasgebläse. Man beachte, ob dabei keine Färbung der Flamme eintritt; es würde dies auf Verflüchtigung von Alkalien deuten.

Bei Substanzen, welche sich stark blähen oder zum Spritzen geneigt sind, nimmt man das Glühen zuweilen mit gutem Erfolge in einem kleinen Glaskolben oder Retörtchen vor. Man versäume nicht, den zuletzt im Gefässe bleibenden Wasserdampf durch Aussaugen mittelst einer Glasröhre zu entfernen.

Decrepitirende Salze (z. B. Kochsalz) bringe man — wo möglich fein zerrieben — in einen kleineren bedeckten Platintiegel, stelle diesen in einen grossen, ebenfalls bedeckten, wäge, erwärme nun erst längere Zeit gelinde, dann stärker und wäge nach dem Erkalten wieder.

β. Die Substanz verliert beim Glühen anderweitige Substanzen (Borsäure, Schwefelsäure, Fluorkiesel etc.).

In diesem Falle ist zunächst zu überlegen, ob sich das Wasser nicht schon bei einer niedrigeren Temperatur austreiben lässt, bei welcher eine sonstige Zersetzung oder Verflüchtigung noch nicht stattfindet. — Ist dies der Fall, so erhitzt man die Substanz im Wasserbade, oder man setzt sie, wenn die Temperatur höher sein soll, der durch ein Thermometer zu bestimmenden Hitze eines Luft- oder Oelbades aus, indem man je nach Umständen die Verflüchtigung des Wassers durch einen Luftstrom unterstützt oder nicht (vergl. §. 29 und 30), — oder auch dadurch, dass man der Substanz, um sie porös zu erhalten, trockenen reinen Sand zusetzt (Annal. der Chem. u. Pharm. 53. 233). — Auch unter diesen Verhältnissen darf der Versuch nie als beendigt betrachtet werden, bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmen.

Genügt eine solche gelindere Erhitzung aus einem oder dem anderen Grunde nicht, so beachte man, ob sich der Zweck nicht etwa erreichen lässt, wenn man dem Körper eine Substanz zumischt, welche den zur Verflüchtigung geneigten Bestandtheil bindet. — So lässt sich z. B. in der krystallisirten schwefelsauren Thonerde, welche beim Glühen mit dem Wasser Schwefelsäure verliert, dem Entweichen der letzteren vorbeugen, wenn man einen Ueberschuss (etwa die sechsfache Menge) von fein zertheiltem, frisch ausgeglühtem, reinem Bleioxyd zusetzt; während dagegen ein solcher Zusatz das Entweichen von Fluorkiesel aus Silicaten nicht zu hindern vermag (List, Annal. der Chem. u. Pharm. 81. 189); — so lässt sich der Wassergehalt im käuflichen Jod bestimmen, wenn man dasselbe mit der achtfachen Menge Quecksilber zusammenreibt und dann bei 100° trocknet (Bolley, Dingler's polytechn. Journ. 126. 39). — Zur Bestimmung des Wassers in Kieselfluorverbindungen setzt man der Substanz Magnesia zu. Man glüht zu dem Behufe gebrannte Magnesia, und zwar etwa doppelt so viel, als die Kieselfluorverbindung zur Zersetzung verlangt, in einem Platintiegel, wägt, rührt mit warmem Wasser zu einem dicken Brei an, setzt die gewogene Kieselfluorverbindung zu, mengt mit einem Platindrahte von bekanntem Gewichte, fügt — wenn das vorhandene Wasser zum Lösen der Verbindung nicht hinreicht — noch mehr Wasser zu, trocknet vorsichtig und glüht. Der Gewichtsverlust ist gleich dem in der Kieselfluorverbindung enthaltenen Wasser; denn die bei der Zersetzung entstandenen Producte: Fluormagnesium, Kieselsäure und Metalloxyd wiegen so viel als die wasserfreie Kieselfluorverbindung sammt der Magnesia. Nur in dem Falle wäre diese Art der Bestimmung einer Correction bedürftig, wenn das ausgeschiedene Metalloxyd, z. B. Eisenoxydul, beim Glühen Sauerstoff aus der Luft aufnehmen würde. (F. Stolba *).

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 93.

γ. Die Substanz enthält auf verschiedene Weise gebundenes und demnach bei verschiedenen Temperaturen sich verflüchtigendes Wasser. Solche Substanzen erhitzt man zuerst im Wasserbade, bis sie nicht mehr an Gewicht abnehmen, dann bei 150°, 200° oder 250° etc. im Oel- oder Luftbade und zuletzt, wenn thunlich, über der Glühlampe. — Ich wende zu solchen Versuchen gern den in Fig. 38 (S. 60) abgebildeten Apparat an. Das Kugelrohr kann auch durch ein gleichweites Glasrohr ersetzt werden, in welches man ein die Substanz enthaltendes Porzellanschiffchen einschiebt. Um zu verhüten, dass die entwässerte Substanz während des Wägens Wasser anzieht, schiebt man das Schiffchen in eine kleine, mit einem Kork verschlossene Glasröhre, welche vorher und nachher mitgewogen wird.

Auf diese Art können die auf verschiedene Weise gebundenen Wassermengen deutlich unterschieden und ihrem Gewichte nach bestimmt werden. So enthält z. B. der krystallisirte Kupfervitriol 28,87 Procent Wasser, welche unter 140° C., und 7,22 Proc. Wasser, welche erst zwischen 220 bis 260° C. entweichen. Häufig ist es dabei zweckmässig, die Einwirkung der Wärme durch luftverdünnten Raum zu unterstützen. So verliert das Bittersalz bei 100° über Schwefelsäure im Vacuum 5, bei 132° C. an der Luft getrocknet das sechste und bei gelindem Glühen das siebente Aequivalent Wasser.

δ. Sind Wasser enthaltende Substanzen geneigt, beim Erhitzen Sauerstoff aufzunehmen (enthalten sie z. B. ein Eisenoxydulsalz), so bestimmt man das Wasser besser direct, als aus dem Gewichtsverlust (§. 36).

§. 36.

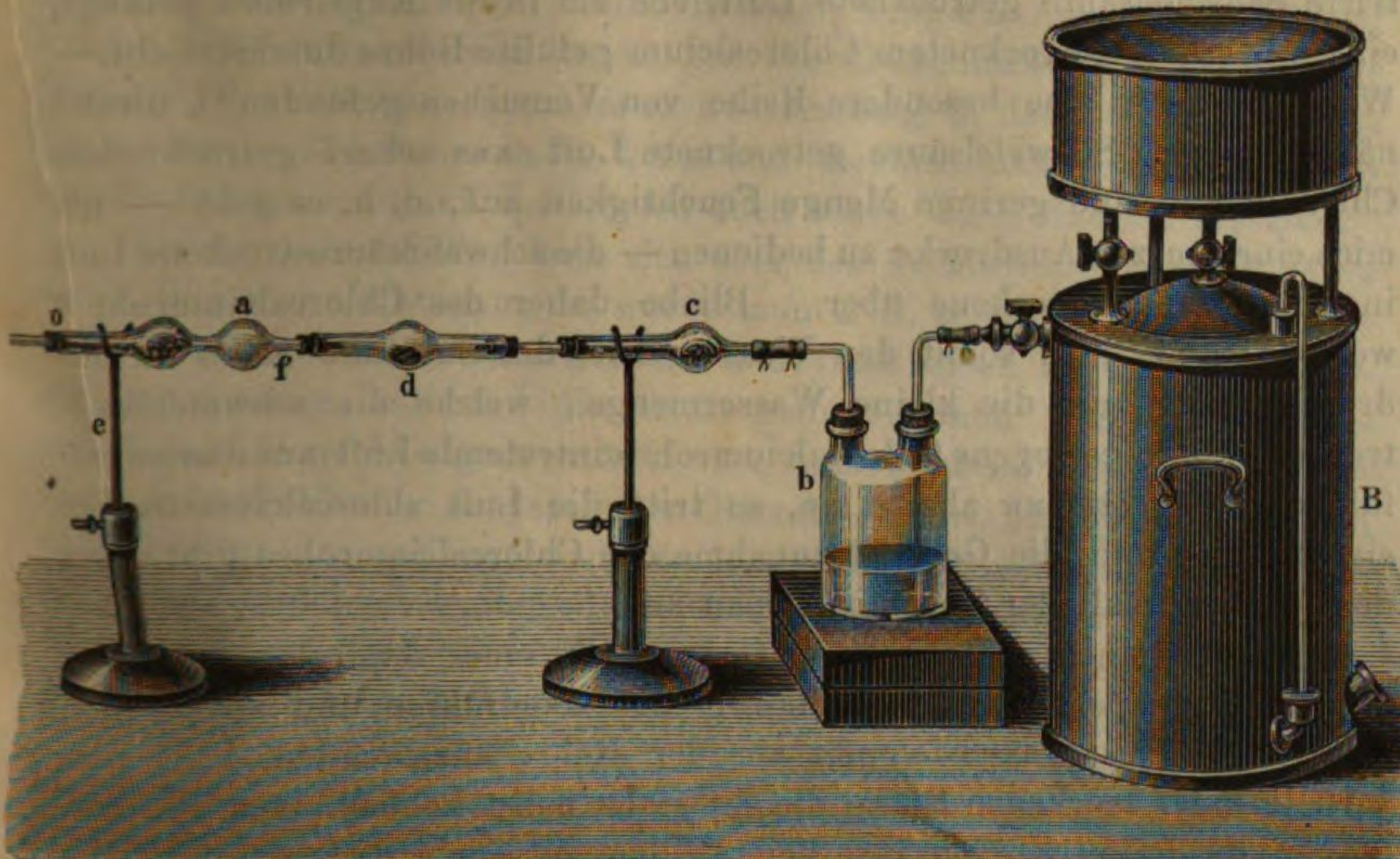
b. Bestimmung des Wassers durch directe Wägung desselben.

Will man die Bestimmung des Wassers durch directe Wägung vornehmen, sei es zur Controle, sei es, dass die Substanz beim Glühen einen auch durch einen Zusatz nicht zurückzuhaltenden Bestandtheil verliert (z. B. Kohlensäure, Sauerstoff), oder dass sie einen zur Oxydation geneigten Körper enthält (z. B. Eisenoxydul), so treibt man das Wasser in der Weise durch Glühen aus, dass die Dämpfe condensirt und das Wasser in einem geeigneten Apparate theils so, theils durch Vermittelung einer hygroskopischen Substanz aufgefangen wird. Die Gewichtszunahme dieses Apparates gibt alsdann die Menge des Wassers an.

Die Ausführung kann man in mannigfacher Weise bewerkstelligen; eine der zweckmässigsten Methoden ist folgende (Fig. 44):

B ist ein mit Luft gefüllter Gasometer, *b* eine zum Drittel mit concentrirter Schwefelsäure angefüllte Flasche, *c* und *ao* mit scharf getrockne-

Fig. 44.



tem Chlorcalcium (§. 66. 7.) gefüllte Röhren, *d* eine Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glase. — Zur Ausführung der Operation wägt man die Substanz, deren Wassergehalt bestimmt werden soll, in der wohlgetrockneten Röhre *d* ab, verbindet *d* mit *c* und der genau gewogenen Chlorcalciumröhre *ao* durch gute, zuvor scharf getrocknete Korkstopfen, öffnet den Hahn des Gasometers ein wenig, so dass die in *b* und *c* vollständig entwässerte Luft langsam durch *d* streicht, erhitzt alsdann die Röhre *d* durch Unterhalten einer Lampe unweit *f* bis über den Siedepunkt des Wassers (der Stopfen darf jedoch nicht anbrennen) und setzt zuletzt, während man bei *f* die angegebene Temperatur unterhält, die die Substanz enthaltende Kugel einer gelinden Glühhitze aus. Wenn alles Wasser ausgetrieben ist, lässt man die Luft noch bis zum Erkalten der Kugelröhre langsam durch den Apparat gehen, nimmt diesen dann auseinander und wägt das Chlorcalciumrohr *ao* wieder. Seine Gewichtszunahme gibt die Menge des in der Substanz enthaltenen Wassers an. Die leere Kugel, in welcher sich der grösste Theil des Wassers ansammelt, hat nicht allein den Zweck, ein Zerfliessen des Chlorcalciums zu verhindern, sondern gestattet auch, das verdichtete Wasser auszugiessen und auf seine Reaction und Reinheit zu untersuchen.

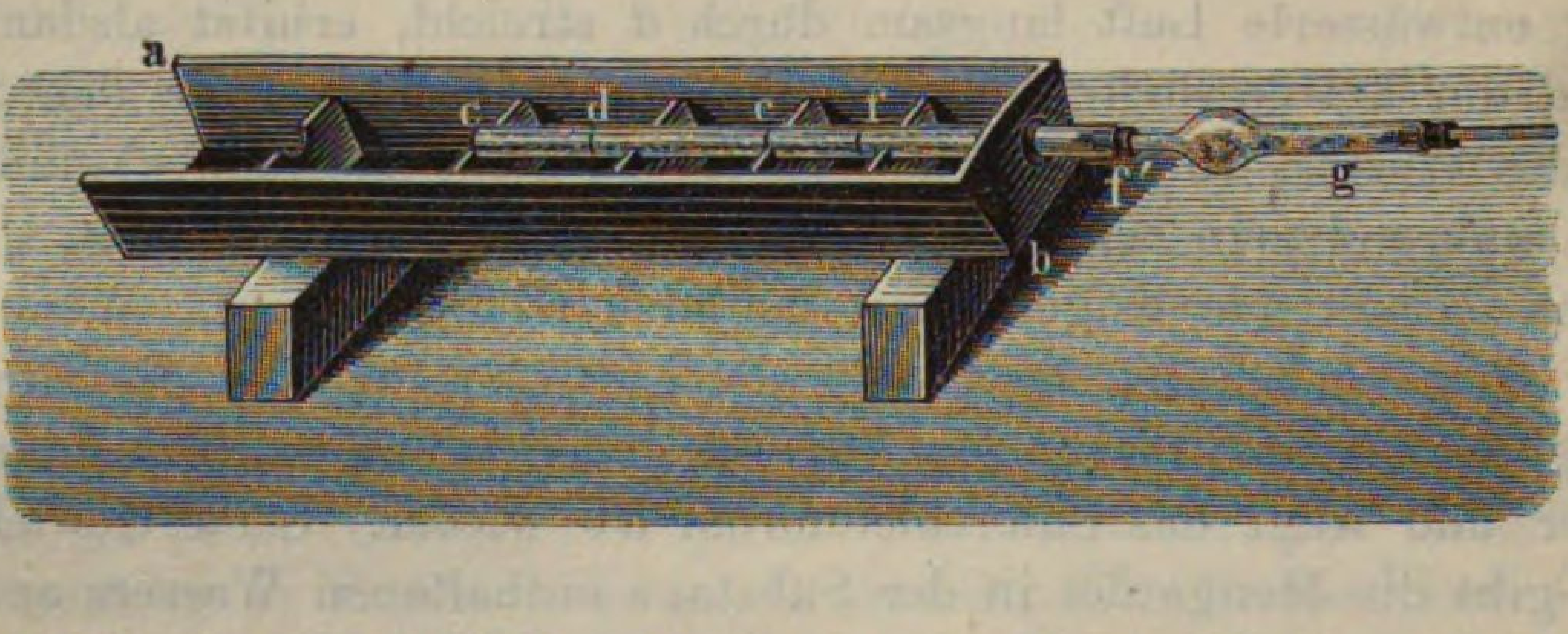
An dem Apparate kann man natürlicherweise vielerlei Abänderungen machen. Man kann die Chlorcalciumröhren Uförmig wählen, die mit Schwefelsäure gefüllte Flasche mit einem mit schwefelsäuregetränkten Bimssteinstücken gefüllten Uförmigen Rohre vertauschen, endlich auch

den Luft hindurchdrückenden Gasometer durch einen bei *o* luftsaugenden Aspirator (Fig. 34 S. 58) ersetzen, ohne dass dadurch der Erfolg verändert wird. — Daran aber muss man festhalten, dass die durch concentrirte Schwefelsäure getrocknete Luft, ehe sie in die Kugelröhre gelangt, eine mit scharf getrocknetem Chlorcalcium gefüllte Röhre durchstreicht. — Wie ich durch eine besondere Reihe von Versuchen gefunden *), nimmt nämlich durch Schwefelsäure getrocknete Luft aus scharf getrocknetem Chlorcalcium eine geringe Menge Feuchtigkeit auf, d. h. es geht — um mich eines kurzen Ausdrucks zu bedienen — die schwefelsäure-trockene Luft in chlorcalcium-trockene über. Bliebe daher das Chlorcalciumrohr *c* weg, so fände man somit den Wassergehalt der Substanz etwas zu niedrig, nämlich um die kleine Wassermenge, welche die schwefelsäuretrocken in das gewogene Chlorcalciumrohr eintretende Luft aus diesem entführte. Schaltet man aber *c* ein, so tritt die Luft chlorcalcium-trocken ein und aus und die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre gibt daher den Wassergehalt der Substanz genau an.

Anstatt einen mittelst eines Gasometers, eines Aspirators oder der Wasserluftpumpe erzeugten Luftstrom zum Fortführen und zuletzt zum Verdrängen des Wasserdampfes aus der Röhre anzuwenden, kann man auch in einer trockenen Röhre die Substanz nebst kohlensaurem Bleioxyd glühen, da dessen Kohlensäure beim Glühen entweicht und somit derselbe Zweck erreicht wird. Man wendet diese Methode hauptsächlich dann an, wenn es sich darum handelt, eine Säure, welche sich sonst mit dem Wasser verflüchtigen würde, zurückzuhalten, z. B. bei der directen Bestimmung des Wassers im sauren schwefelsauren Kali etc.

Fig. 45 versinnlicht die Anordnung des Apparates.

Fig. 45.



ab ist ein gewöhnlicher Verbrennungsofen, *cf'* die zu glühende Röhre, von *c* bis *d* mit bis zum anfangenden Zersetzen geglühtem und in einer verschlossenen Röhre erkaltetem kohlensaurem Bleioxyd gefüllt; von *d* bis *e* liegt die mit wasserfreiem kohlensaurem Bleioxyd innig gemischte Substanz, von *e* bis *f* reines wasserfreies kohlensaures Bleioxyd. Durch den wohlgetrockneten Kork *f'* ist die Röhre mit dem gewogenen Chlor-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 177.

calciumrohr *g* verbunden. Bei der Operation erhitzt man die Röhre von *f'* nach *c* fortschreitend, indem man sie mit glühenden Kohlen umgibt. Der vorderste Theil derselben muss dabei so heiss erhalten werden, dass man ihn eben noch, aber kaum, mit den Fingern kurze Zeit anfassen kann. Alles Nähere siehe unten bei der Elementaranalyse organischer Körper. Das Mischen nimmt man zweckmässig in der Röhre mit einem Drahte vor. Die Röhre kann kurz und ziemlich eng sein. Selbstverständlich kann man den Kohlenofen auch durch einen Gasofen ersetzen.

Nicht in allen Fällen lässt sich aber der Verflüchtigung einer Säure durch Bleioxyd vorbeugen; so würde man z. B. nach dem eben beschriebenen Verfahren den Wassergehalt der krystallisirten Borsäure nicht bestimmen können, während dies leicht gelingt, wenn man dieselbe, gemengt mit überschüssigem wasserfreiem kohlensaurem Natron, in einem hinten schnabelförmig ausgezogenen Glasrohre glüht, das Wasser in einem Chlorcalciumrohre auffängt und den letzten Rest Wasserdampf nach Abkneipung der Schnabelspitze durch Ansaugen ebenfalls in das Chlorcalciumrohr bringt (siehe Elementaranalyse organischer Körper).

Die angeführten Methoden der directen Wasserbestimmung sind jedoch immer noch nicht für alle Fälle ausreichend, in welchen die §. 35 beschriebenen unzulässig sind; sie können nämlich nur dann mit Erfolg angewendet werden, wenn die mit dem Wasser entweichenden Substanzen von der Art sind, dass sie nicht ebenfalls ganz oder theilweise in der Chlorcalciumröhre (oder einer Kalihydrat oder schwefelsäuregetränkten Bimsstein enthaltenden Röhre, mit welcher man jene vertauschen könnte) verdichtet werden; so wären sie z. B. ganz geeignet, um den Wassergehalt des basisch kohlensauren Zinkoxyds zu bestimmen, unzulässig aber zur Bestimmung des Wassers im schwefelsauren Natronammon. In Fällen, wie der zuletzt erwähnte, muss man die Substanzen entweder gerade wie bei einer Elementaranalyse organischer Körper (siehe unten) behandeln oder sich damit begnügen, das Wasser auf indirecte Weise zu bestimmen.

§. 37.

3. Das Ueberführen in gelösten Zustand.

Ehe die Analyse weiter verfolgt werden kann, ist es in den meisten Fällen erforderlich, die Substanz zuerst in Lösung überzuführen. Der einfachere Fall ist hierbei der, dass der Körper durch directes Behandeln mit Wasser, mit einer Säure oder einem Alkali u. s. w. gelöst werden kann, umständlicher ist die Auflösung, wenn dieselbe durch vorhergehende Aufschliessung vorbereitet werden muss.

Hat man Substanzen zu analysiren, deren Bestandtheile zu Lösungsmitteln sich ganz verschieden verhalten, so ist es keineswegs nothwendig, die Substanz erst ganz zu lösen; im Gegentheil erreicht man die Tren-

nung dann meistens am einfachsten und schnellsten durch die Lösungsmittel selbst. Hätte man z. B. ein Gemenge von salpetersaurem Kali, kohlensaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Baryt, so würde man diese Substanzen auf eine ganz genaue Weise trennen können, wenn man zuerst durch Wasser den Salpeter, dann durch Salzsäure das kohlensaure Zinkoxyd entfernte; der unlösliche schwefelsaure Baryt bliebe alsdann rein zurück.

§. 38.

a. Directe Auflösung.

Man nimmt sie je nach Umständen in Bechergläsern, Kolben, Kochflaschen oder Schalen vor und unterstützt die Einwirkung, wenn nöthig, durch Erwärmen. Das letztere geschieht am sichersten im Wasserbade. Nimmt man es über freiem Feuer, im Sandbade, auf einer erhitzten Eisenplatte oder einem Netzbleche vor, so hat man sich zu hüten, dass die Flüssigkeiten nicht in wallendes Kochen kommen, in welchem Falle ein Verlust durch Verspritzen, namentlich wenn sich die Flüssigkeit in einer Schale befindet, fast unvermeidlich ist. Flüssigkeiten, in welchen sich ein unlöslicher oder noch nicht gelöster Bodensatz befindet, stossen und spritzen, über der Lampe erhitzt, oft bei einer vom Siedepunkte noch weit entfernten Temperatur.

Ist eine Auflösung von Gasentwickelung begleitet, so nimmt man sie in einem schief zu stellenden Kolben vor, damit die aufspritzenden Tröpfchen an die Wandung des Gefässes geworfen und nicht durch den Gasstrom herausgerissen werden; oder auch in einem Becherglase, welches mit einem grossen Uhrglase bedeckt wird. Ist die Auflösung erfolgt und hat man das Gas durch mässiges Erwärmen ausgetrieben, so spritzt man das Uhrglas vollständig mittelst der Spritzflasche ab.

Ist man genöthigt, die Auflösung mit concentrirten flüchtigen Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser) zu bewerkstelligen, so nehme man dieselbe immer in einem schief stehenden Kolben, oder auch in einer aufrecht stehenden und dann mit einem Uhrglase zu bedeckenden Kochflasche und nicht in einer Schale vor und vermeide zu hohe Temperatur. Um die dabei entstehenden Säuredämpfe abzuleiten, muss man unter einem gut ziehenden Dunstabzug arbeiten.

Alle Vorrichtungen zum Ableiten der Dämpfe, wobei die Kolben oder Kochflaschen, in denen die Auflösung erfolgt, verstopft werden müssen, sind weniger zu empfehlen und oft ganz unzulässig, weil durch die Dämpfe von Salpetersäure, Königswasser etc. Kork wie Kautschuk stark angegriffen und hierdurch die Lösungen mit organischen Substanzen, Schwefelsäure (durch Oxydation des im vulkanisirten Kautschuk enthal-

tenen Schwefels entstanden) und anderen Stoffen verunreinigt werden können.

Häufig muss die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes bei der Auflösung vermieden werden. Man nimmt dieselbe alsdann in einem Kolben oder in einer Kochflasche vor, durch welche man einen langsamen Strom kohlensauren Gases leitet. Zuweilen genügt es auch, die anfangs im Kolben befindliche Luft dadurch zu verdrängen, dass man in den überschüssige Säure enthaltenden Kolben ein wenig doppelt kohlensaures Natron bringt, bevor man die zu lösende Substanz einträgt.

Bei Auswahl der Gefässe, in denen Auflösungen bewerkstelligt werden sollen, hat man endlich sein Augenmerk auch darauf zu richten, dass die Substanz des Gefässes von den Lösungsmitteln möglichst wenig angegriffen werden darf. Im Allgemeinen kann als Regel gelten, dass Glasgefässe von sauren Lösungsmitteln wenig, von alkalischen aber stark angegriffen werden, vergl. §. 41.

§. 39.

b. Auflösung, vermittelt durch Aufschliessung.

Diejenigen Substanzen, welche in Wasser, in Säuren oder in wässerigen Alkalien unlöslich sind, müssen zum Behufe der Analyse in der Regel aufgeschlossen werden. Körper dieser Art bietet uns namentlich das Mineralreich häufig; der grössere Theil der Silicate, die schwefelsauren alkalischen Erden, der Chromeisenstein etc. gehören z. B. hierher.

Der Begriff und die verschiedenen Arten des Aufschliessens im Allgemeinen sind schon aus der qualitativen Analyse bekannt, die specielle Ausführung dieser wichtigen Operation aber soll unten bei der Analyse der Silicate und an den übrigen betreffenden Stellen genau besprochen werden, indem dies nicht wohl geschehen kann, ohne schon auf die Verhältnisse des speciellen Falles näher einzugehen.

Häufig bedarf man beim Aufschliessen höherer Temperaturen, als sie die Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder die gewöhnliche Gaslampe zu geben vermag. Man bedient sich alsdann sehr zweckmässig der mit Gas gespeisten Glasbläserlampe *).

§. 40.

4. Das Ueberführen der aufgelösten Körper in wägbare Formen.

Um einen Körper aus seiner Lösung in eine zur Gewichtsbestimmung geeignete Form überzuführen, dienen zwei Operationen: das Ab-

*) Solche liefert in sehr guter Construction Mechanicus Desaga in Heidelberg.

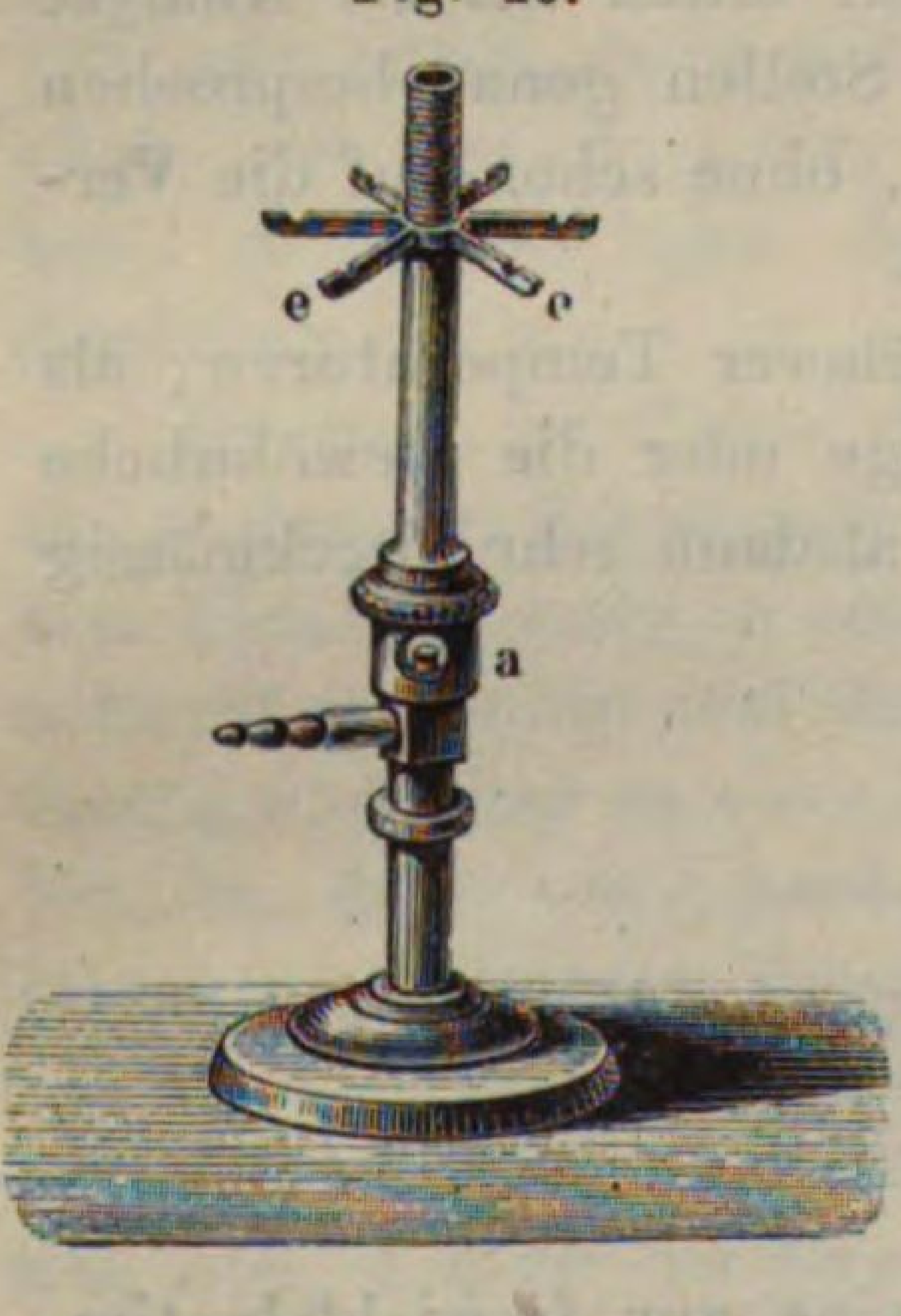
dampfen oder die Fällung. Die erstere kann man nur dann anwenden, wenn der Körper, dessen Gewicht man bestimmen will, bereits in dem Zustande, in welchem er sich zur Gewichtsbestimmung eignet, in Lösung ist oder durch Abdampfen mit einem oder dem andern Reagens in denselben versetzt werden kann. Als weitere Bedingung der Anwendbarkeit derselben ist zu bemerken, dass der Körper sich allein in Lösung befinden muss oder doch nur mit solchen Substanzen, welche beim Abdampfen oder Glühen entweichen. So würde schwefelsaures Natron in wässeriger Lösung durch ganz einfaches Abdampfen zu bestimmen sein, während man kohlensaures Kali besser durch Abdampfen mit Salmiaklösung in Chlorkalium verwandelte. — Der Fällung kann man sich immer bedienen, wenn sich ein Körper durch irgend ein Mittel aus seinem gelösten Zustande in einen im vorhandenen Lösungsmittel unlöslichen überführen lässt, vorausgesetzt, dass sich der Niederschlag auch zur Gewichtsbestimmung eignet, was nur dann der Fall ist, wenn er sich auswaschen lässt, und wenn er nach dem Trocknen oder Glühen constante Zusammensetzung hat.

§. 41.

a. Abdampfen.

Beim Abdampfen als pharmaceutisch- oder technisch-chemischer Operation kommt vor Allem Ersparniss an Zeit und Brennmaterial in Betracht; beim Abdampfen zum Behufe quantitativer Analysen sind diese Gesichtspunkte untergeordnet und dafür treten zwei andere hervor, nämlich Vermeidung allen Verlustes und Schützen gegen jede Verunreinigung.

Fig. 46.

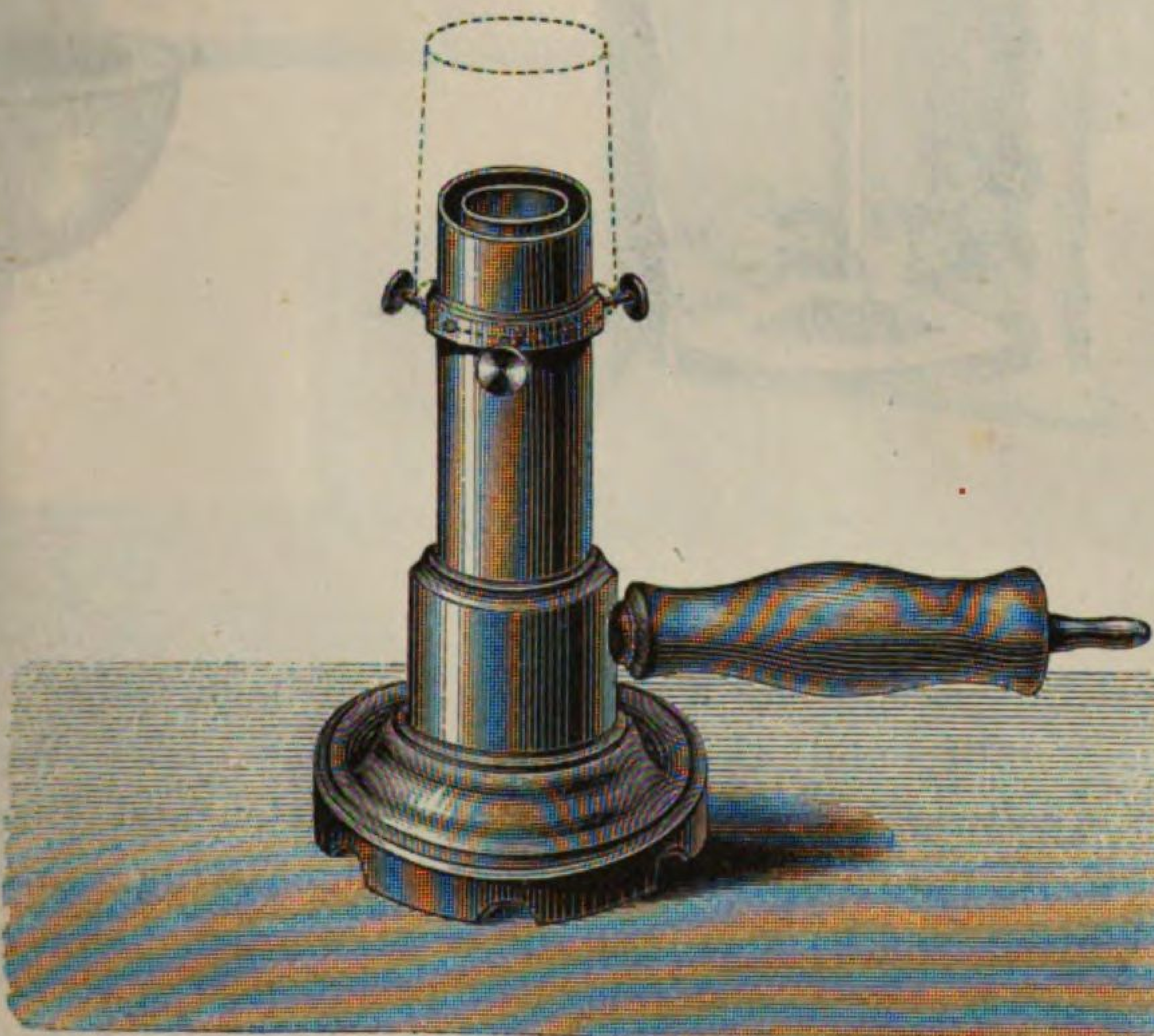


Der einfachste Fall des Abdampfens ist der, wenn eine klare Flüssigkeit concentrirt, aber nicht zur Trockne gebracht werden soll. Man bringt alsdann die Flüssigkeit sehr zweckmässig in eine Schale, welche davon höchstens zu zwei Drittel angefüllt werden darf, und erhitzt dieselbe so, dass die Flüssigkeit nicht zum wallenden Kochen kommt, indem bei solchem fortwährend und unvermeidlich kleine Tröpfchen verloren gehen. Das Erhitzen geschieht entweder auf dem Wasserbade, auf dem Sandbade, auf einem Stubenofen, einer erhitzten Eisenplatte, oder auch direct über einer Gas- oder Weingeistlampe. Die letztere Art des Erhitzens ist bei gehöriger Vorsicht eine fördernde, sehr reinliche und daher für viele Fälle sehr zu empfehlende. Bedient man sich beim Abdampfen der Bunsen'schen Gaslampe, welche ich schon in

der Anleitung zur qualitativen Analyse beschrieben habe und die in Fig. 46 abgebildet ist, so stülpt man zweckmässig über die Röhre der Lampe ein kleines, aus einem Stückchen Drahtnetz gemachtes Häubchen. Mit Hülfe dieser einfachen Vorrichtung gelingt es leicht, selbst die kleinsten Flammen herzustellen, ohne ein Zurückschlagen derselben befürchten zu müssen.

Ganz vorzügliche Dienste beim Abdampfen wie beim Glühen leisten auch die ganz neu construirten und eben erst in den Handel kommenden Gaslampen von Gebrüder Maste in Iserlohn (Fig. 47). Sie haben Bren-

Fig. 47.



ner ähnlich denen der Berzelius'schen Weingeistlampen, gestatten ganz kleine wie sehr wirksame grosse Flammen und haben sich mir bereits bei längerem Gebrauche trefflich bewährt. Die Veröffentlichung der genauen Beschreibung dieser Lampen, welche in 5 verschiedenen Grössen angefertigt werden, steht bevor.

Ausgezeichnete Dienste leisten beim Abdampfen in Schalen auch die jetzt sehr gebräuchlichen Gasöfen, Fig. 48 (a. folg. S.), bei denen das Gemenge von Leuchtgas und Luft aus vielen kleinen Oeffnungen ausströmt. Ihre Construction macht es möglich, die Flämmchen so zu verkleinern, dass der Inhalt der Schale ruhig und ohne ins Sieden zu gerathen abdampft *).

Will man im Wasserbade abdampfen und ist man im Besitze eines Beindorff'schen oder eines ähnlich construirten Dampfapparates, so stellt man die Schale ohne Weiteres in einen ihrer Grösse entsprechenden

*) Meine Gasöfen sind von Herrn Mechanicus Kilian in Wiesbaden verfertigt.

Ausschnitt, im anderen Falle bedient man sich des in Fig. 49 abgebildeten Wasserbades.

Fig. 48.

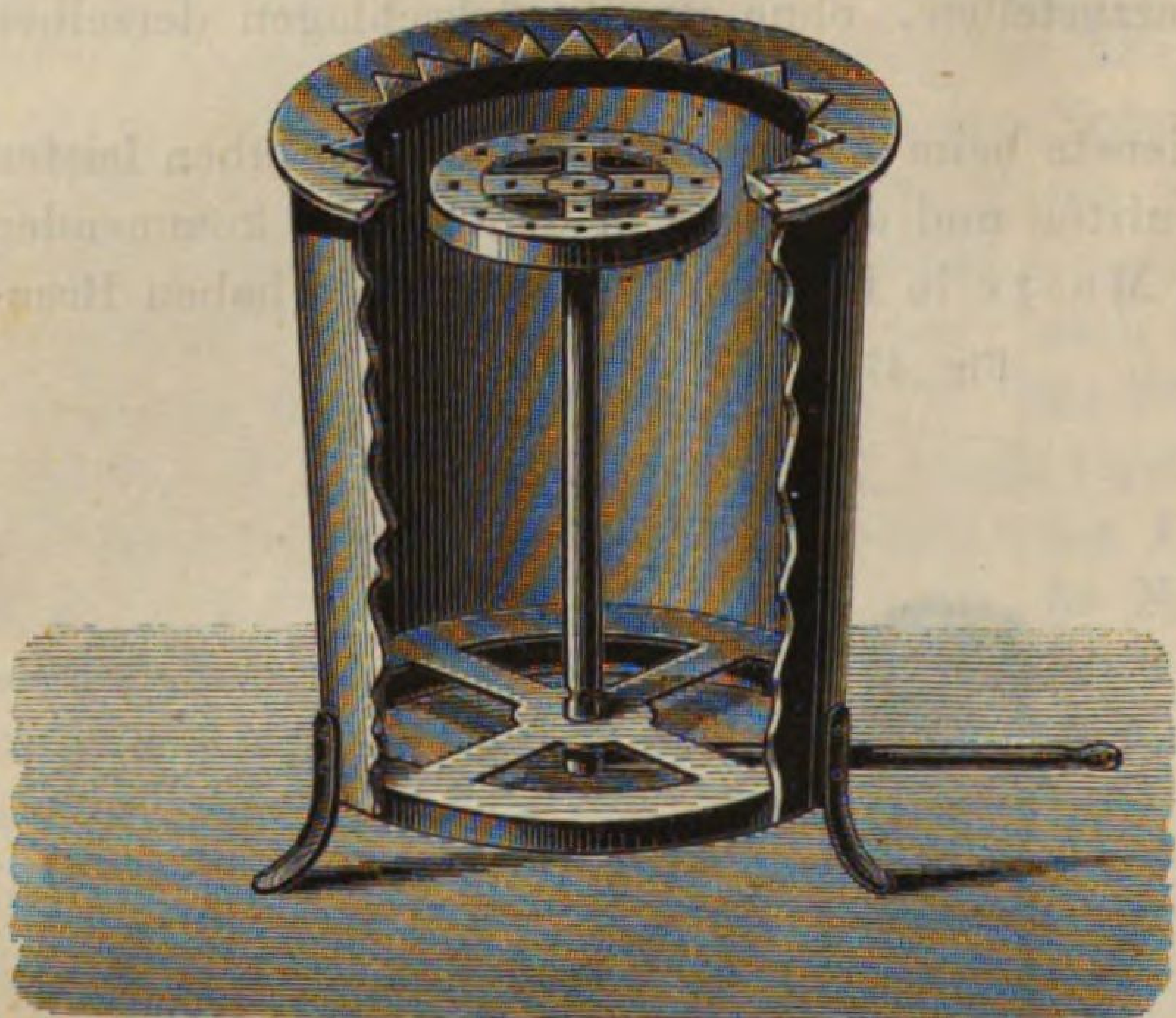


Fig. 49.



Es besteht aus starkem Kupferblech, wird beim Gebrauch zur Hälfte mit Wasser gefüllt, und dieses durch eine Gas-, oder Weingeistlampe im Kochen erhalten. Um auf demselben in Schalen und Tiegeln von verschiedener Grösse abdampfen zu können, dienen Ringe mit entsprechenden Ausschnitten, welche geradezu aufgelegt werden. Man gibt dem Gefäss von *a* nach *b* eine Ausdehnung von 12 bis 18 Cm.

Da es sehr unangenehm ist, wenn das Wasser im Wasserbade vollständig verdunstet, ohne dass man es bemerkt, indem dann öfters Rückstände heisser werden, als sie sollen, concentrirte Lösungen spritzen etc., so wende ich mit recht gutem Erfolge ein Wasserbad mit constantem Niveau (Fig. 50) an, welches dadurch hergestellt wird, dass man das Zinkgefäss (Durchmesser 12 Cm., Höhe 10 Cm.) *abcd* durch den kurzen Kautschukschlauch *e* und das kupferne Rohr *f* mit dem Wasserbade *g* in Verbindung setzt und in ersteres die von Zinkblech angefertigte, mit Wasser gefüllte Flasche *hikl* (Höhe des cylindrischen Theiles 17 Cm., Durchmesser des Halses 3 Cm.) umstürzt, deren, am Grunde des Halses liegende, 15 Mm. weite Oeffnung bei umgekehrter Lage der Flasche durch das Ventil *m* verschlossen wird. Beim Umstürzen in *abcd* öffnet sich das Ventil, indem der Draht *n* unten aufstösst. Durch Höher- oder Niedererstellen des Trägers *o* gelingt es leicht, ein beliebiges Niveau in *g* herzustellen, welches sich dann unverändert erhält, so lange in der Flasche noch Wasser ist. Das Rohr *f* führt man im Wasserbade abwärts bis fast auf den Boden.

Eine einfache Sicherheitsvorrichtung zum Auslöschen der Gasflamme

nach vollständigem Verdampfen des Wassers im Wasserbade ist von K. Reuss*) und die Bunsen'sche Construction constanter Wasserbäder von W. H. Wahl**) beschrieben worden.

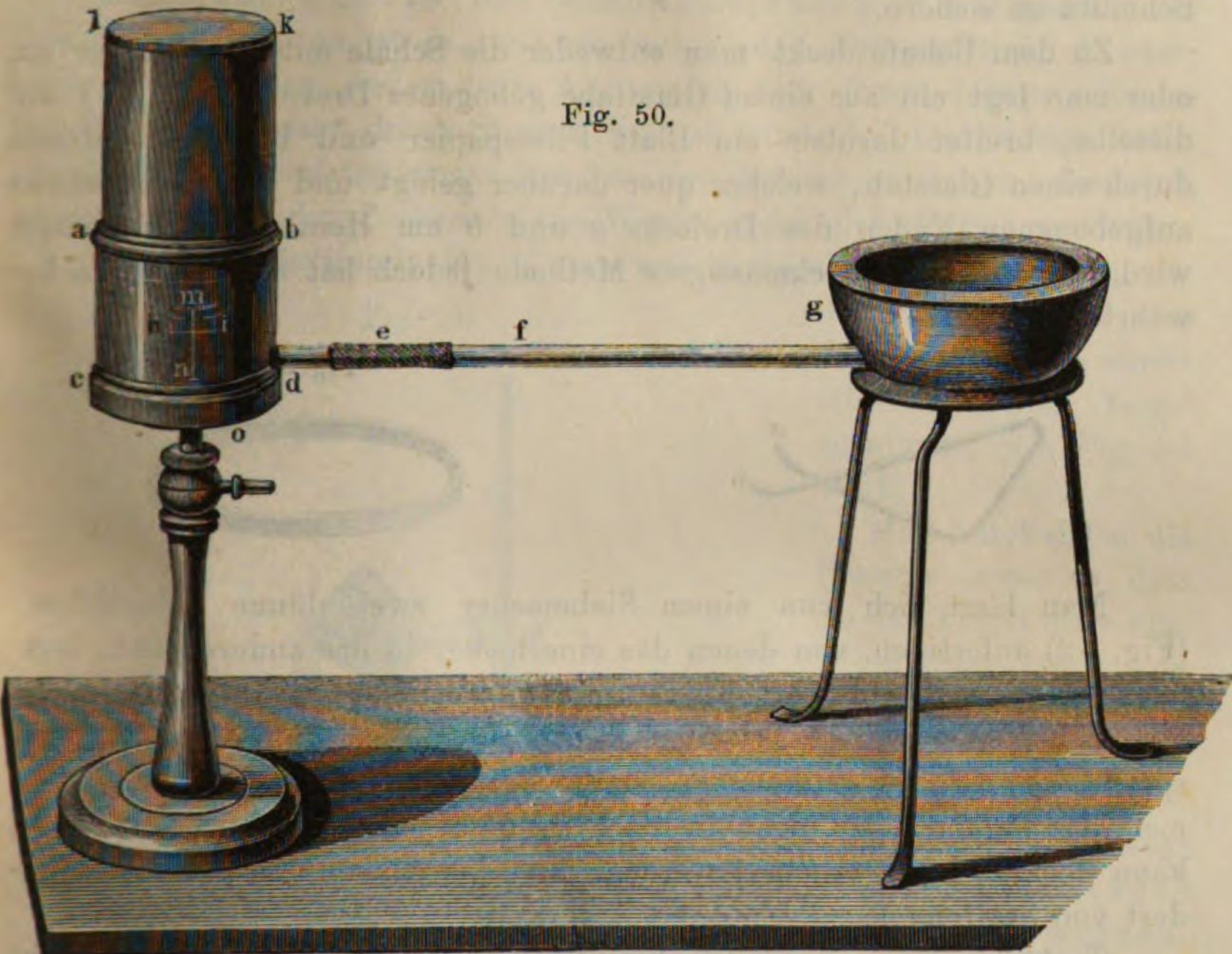


Fig. 50.

Hat man Gelegenheit, in einem Raume abzudampfen, in den während des Abdampfens Niemand kommt, und in welchem auch keine andere Ursache vorhanden ist, wodurch Staub in der Luft suspendirt wird, so ist dies eine Annehmlichkeit von grossem Belang, denn in dem Falle ist es ein Leichtes, die Flüssigkeit rein zu erhalten; es ist alsdann am besten, die Schalen gar nicht zu bedecken***). Arbeitet man aber in einem Labo-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 336. **) Ebendaselbst 10. 88.

***) In meinem Laboratorium dienen zum Abdampfen bei quantitativen Analysen besondere abgeschlossene Arbeitsräume. Die besten sind die, deren Sohle und Decke aus grossen Sandsteinplatten bestehen, und deren Wände mit feinen Backsteinen unter gutem Verstreichen der Fugen mit Cement gemauert, aus Ofenkacheln hergestellt oder auch wohl mit Gypsspeis glatt verputzt sind. Am obersten Theil der Hinterwand befindet sich ein wagerecht abgehender, genügend weiter Abzugscanal, der bald in einen besonderen russischen Kamin mündet. In diesen darf keine Feuerung gehen; wohl aber ist es sehr zweckmässig, wenn derselbe unmittelbar neben einem anderen Kamine liegt, welcher durch eine Feuerung, etwa die des Dampfapparates, fortwährend warm bleibt und so den Dunstkamin mit erwärmt. Die Vorderwand des Abdampfraumes besteht aus 18 Decimeter hohen Sandsteinpfosten, in denen mit Holzrahmen versehene und durch Gewichte balancirte Schiebfenster laufen.

ratorium mit Anderen zusammen, hat man mit Zugluft zu kämpfen, befinden sich Kohlenfeuer in dem Raume, so kann man nicht sorgfältig genug sein, um die abdampfenden Flüssigkeiten gegen Staub, Asche und Schmutz zu sichern.

Zu dem Behufe deckt man entweder die Schale mit Fliesspapier zu, oder man legt ein aus einem Glasstabe gebogenes Dreieck (Fig. 51) auf dieselbe, breitet darüber ein Blatt Fliesspapier und beschwert dieses durch einen Glasstab, welcher quer darüber gelegt und durch die etwas aufgebogenen Enden des Dreiecks *a* und *b* am Herabfallen gehindert wird. — Als die zweckmässigste Methode jedoch hat sich folgende bewährt.

Fig. 51.



Fig. 52.



Man lässt sich von einem Siebmacher zwei dünne Holzreifchen (Fig. 52) anfertigen, von denen das eine locker in das andere passt, legt über das kleinere ein Blatt Fliesspapier und schiebt das andere darüber. Man bekommt auf diese Art einen Deckel, der allen Anforderungen entspricht. Er schützt vollkommen gegen Staub, er lässt sich leicht abnehmen, das Papier kann nicht in die Flüssigkeit eintauchen, es hält lange, kann überaus leicht erneuert werden, und das Abdampfen geht ungehindert von Statten.

Trotzdem muss man auch bei dieser besten Art des Bedeckens sehr vorsichtig sein, dass nicht durch das Papier selbst die abdampfende Flüssigkeit verunreinigt werde. — Dampft man nämlich eine Flüssigkeit ab, welche saure Dämpfe entlässt, so lösen diese rasch die in dem gewöhnlichen Fliess- und Filtrirpapier nie fehlenden Mengen von Kalk, Eisenoxyd etc. auf, und da die so entstehende Lösung bald in die Abdampfschale heruntertropft, so ist die Ursache der Verunreinigung leicht ersichtlich. — Ist man daher durch die örtlichen Verhältnisse gezwungen, die Schale zu bedecken, so darf dies nur mit Papier geschehen, welches von den in Säuren löslichen Substanzen durch geeignetes Auswaschen befreit ist.

Statt in Porzellanschalen kann der vorliegende Zweck des Abdampfens auch in Glaskolben erreicht werden. Man füllt dieselben nur zur Hälfte an und stellt sie schief. Die Erhitzung kann im Sandbade, über einer Gas- oder Weingeistlampe oder auch wohl über glühenden Kohlen ausgeführt werden. Bei den letzteren Erhitzungsarten stellt man die Kolben am sichersten auf ein Drahtnetz. — Die Flüssigkeit darf in gelindes Kochen kommen, indem bei der schiefen Lage des Kolbens die Tröpfchen, welche beim Sieden aufspritzen, nicht verloren gehen. — Besser noch als in Kolben wird der Zweck in tubulirten Retorten mit

unverschlossenem Tubulus und schräg aufwärts gerichtetem Halse erreicht. Letzterer wirkt wie ein Schornstein, und der so entstehende rasche Luftwechsel befördert das Eindampfen ausserordentlich.

Befindet sich in der abzudampfenden Flüssigkeit ein Niederschlag, so ist es stets am besten, das Abdampfen im Wasserbade vorzunehmen, indem beim Abdampfen über freier Lampe oder im Sandbade gar leicht durch Stossen Verlust entsteht. Das Stossen rührt von kleinen Dampfexplosionen her, welche dadurch entstehen, dass sich, gehemmt durch den Bodensatz, die Wärme nicht gleichförmig vertheilt.

Diesem Uebelstande beugt man mit ziemlichem Erfolge auch dadurch vor, dass man das Abdampfen in einem schief stehenden Tiegel vornimmt, wie Fig. 53 zeigt.

Fig. 53.



Man leitet dabei die Flamme immer so, dass sie den Tiegel über dem Niveau der Flüssigkeit trifft. Doch ist die Anwendung des Wasserbades jedenfalls sicherer.

Soll eine Flüssigkeit ganz zur Trockne gebracht werden, wie dies so oft geschehen muss, so beendigt man das Abdampfen stets im Wasserbade, wenn es irgend möglich ist. Kann dies jedoch wegen der Beschaffenheit der aufgelösten Substanz nicht geschehen, so erreicht man oft seinen Zweck am besten, wenn man den Inhalt der Schale von oben erhitzt, indem man dieselbe in einem Trockenschranke, dessen obere Platte durch eine darüber gehende Flamme (etwa die des Wasser- oder Sandbades) geheizt wird, auf geeignete Art aufstellt oder auch, sofern die Substanz sich in einer bedeckten Platinschale oder einem bedeckten Platintiegel befindet, indem man die Flamme der Gaslampe von oben auf den Deckel wirken lässt.

Soll die Schale von unten erhitzt werden, so muss man eine Methode wählen, bei der die Hitze gleichmässig wirkt und leicht gemässigt werden kann. Ganz gut eignet sich zu diesem Zwecke ein Luftbad, d. h. eine Schale von Eisenblech, in welche man die Porzellan- oder Platinschale mittelst eines Drahtdreiecks so einhängt, dass sie überall $^1/_4$ oder $^1/_2$ Zoll von dem Eisenblech entfernt ist. Auch der in Fig. 49 (S. 78) abgebildete kupferne Apparat kann als Luftbad dienen, doch leidet er dabei

sehr. Will man über der freien Lampe erhitzen, so stelle man die Schale hoch über die Flamme und zwar am besten auf ein Drahtnetz, welches zur gleichmässigen Vertheilung der Hitze beiträgt. — Das Erhitzen im Sandbade ist weniger zu empfehlen, da sich bei einem solchen die Hitze nicht so rasch mässigen lässt; mehr empfiehlt sich eine mittelst einer Gaslampe erhitzte Eisenplatte oder ein Netzblech.

Mag man nun eine oder die andere Methode wählen, so darf man, sobald der Rückstand anfängt sich zu verdicken, die Schale nicht mehr aus den Augen lassen, damit man dem dann drohenden Spritzen durch Mässigung der Hitze und durch Zertheilung der sich bildenden Krusten mittelst eines Glasstabes oder Platindrahtes gehörig entgegenwirken kann.

Hat eine Salzlösung die Eigenschaft, sich beim Abdampfen an den Wänden des Gefässes hinaufzuziehen und diese dann zu übersteigen, wodurch natürlich sehr leicht Verlust herbeigeführt wird, so erhitzt man zweckmässig nach der zuvor besprochenen Weise von oben. Es werden alsdann die Gefässwände so heiss, dass die sich heraufziehende Flüssigkeit gleich verdampft, das aufgelöste Salz hinterlassend. — Beim Abdampfen auf gewöhnliche Art lässt sich dem Uebelstande in der Regel schon dadurch einigermaassen vorbeugen, dass man den Rand der Schale und den obersten Theil ihrer inneren Wandung mit einer überaus dünnen Talgschicht durch Bestreichen mit dem fettig gemachten Finger überzieht und so die Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Gefäss verringert.

Entwickelt sich aus einer Flüssigkeit beim Abdampfen ein Gas in Blasen, so ist besondere Vorsicht nöthig, dass nicht durch Spritzen Verlust entstehe. Am sichersten erhitzt man eine solche in einem schief stehenden Kolben, oder auch in einem Becherglase, welches man, so lange noch Gas entweicht, mit einem grossen Uhrglase bedeckt, das zuletzt gut abgespritzt wird. — Muss das Abdampfen in einer Schale geschehen, so wähle man eine ziemlich geräumige und erhitze am Anfang und bis das Gas grösstentheils entwichen, sehr gelinde.

Soll eine Flüssigkeit bei Abschluss der atmosphärischen Luft abgedampft werden, so bringt man sie unter die Glocke der Luftpumpe über ein Gefäss mit Schwefelsäure und evacuirt; oder man bringt sie in eine tubulirte Retorte, durch deren Tubulus Wasserstoffgas oder Kohlensäure mittelst einer Röhre eingeleitet wird, die nicht ganz bis zum Spiegel der Flüssigkeit reicht.

Von viel grösserem Einfluss, als man gewöhnlich glaubt, ist das Material der Abdampfgefässe. Sehr viele Erscheinungen, die bei der Analyse befremdend entgegentreten, können Folge einer Verunreinigung der abgedampften Flüssigkeit durch den Stoff des Gefässes sein, wie denn auch ganz grobe Irrthümer öfters dieser Quelle entstammen *).

Ich habe diesen Gegenstand seiner Wichtigkeit halber schon früher einer sorgfältigen Prüfung unterworfen (vergl. Belege 1—4). In neuester

*) Vergl. A. Souchay, Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 66.

Zeit hat A. Emmerling *) denselben noch ausführlicher und mit im Wesentlichen ganz übereinstimmenden Resultaten bearbeitet.

Es ergibt sich daraus, dass schon destillirtes Wasser, andauernd in Glas (Kolben von böhmischem Glas) gekocht, sehr wägbare Spuren daraus aufnimmt. Die Wirkung ist dadurch bedingt, dass lösliche kieselsaure Salze entstehen. Es ist vorzugsweise Kali oder Natron und Kalk nebst dazu gehörender Kieselsäure, was in Lösung übergeht. In viel höherem Grade wird das Glas gelöst, wenn das Wasser etwas kaustisches oder kohlensaures Alkali enthält; auch kochende Salmiaklösung greift das Glas stark an. Es gilt dies aber namentlich von neuen Glasgefässen; einmal längere Zeit mit Salmiaklösung ausgekochte verloren wenigstens, bei Emmerling's Versuchen, beim Auskochen mit weiterer Salmiaklösung weit weniger als beim Auskochen mit Wasser. Kochende verdünnte Säuren, natürlich mit Ausnahme der Fluor- und Kieselfluorwasserstoffsäure, lösen weniger als reines Wasser. — Porzellan (Berliner Schalen) wird von Wasser weit weniger angegriffen als Glas. Auch alkalische Flüssigkeiten lösen Porzellan weit weniger als Glas, immer aber ist die aufgelöste Menge noch merklich genug. Salmiaklösung greift Porzellan in gleichem Grade wie Glas stark an, verdünnte Säuren wirken auf Porzellan nur wenig lösend, doch aber mehr als auf Glas. — Man ersieht daraus, dass man sich bei sehr genauen Analysen zum Abdampfen hauptsächlich der Platinschalen oder der Silberschalen bedienen muss. Erstere sind in allen Fällen anwendbar, wenn sich nicht Chlor, Brom oder Jod in freiem Zustande in der Flüssigkeit befindet oder während des Abdampfens bilden kann. — Kaustische Alkalien enthaltende Flüssigkeiten können in Platin sehr gut abgedampft werden, aber nicht bis zum Schmelzen des Rückstandes. Silberschalen sind bei sauren Flüssigkeiten stets zu vermeiden, ebenso bei solchen, welche alkalische Schwefelmetalle enthalten, für Lösungen kohlensaurer und ätzender Alkalien aber eignen sie sich gut. — Lässt sich die Anwendung von Porzellan- oder Glasgefässen, z. B. beim Abdampfen grösserer Flüssigkeitsmengen nicht vermeiden, so verdienen im Allgemeinen Porzellanschalen den Vorzug, bei alkalischen Flüssigkeiten sind Glasgefässe, wenigstens bei genaueren Analysen, ganz unzulässig.

§. 42.

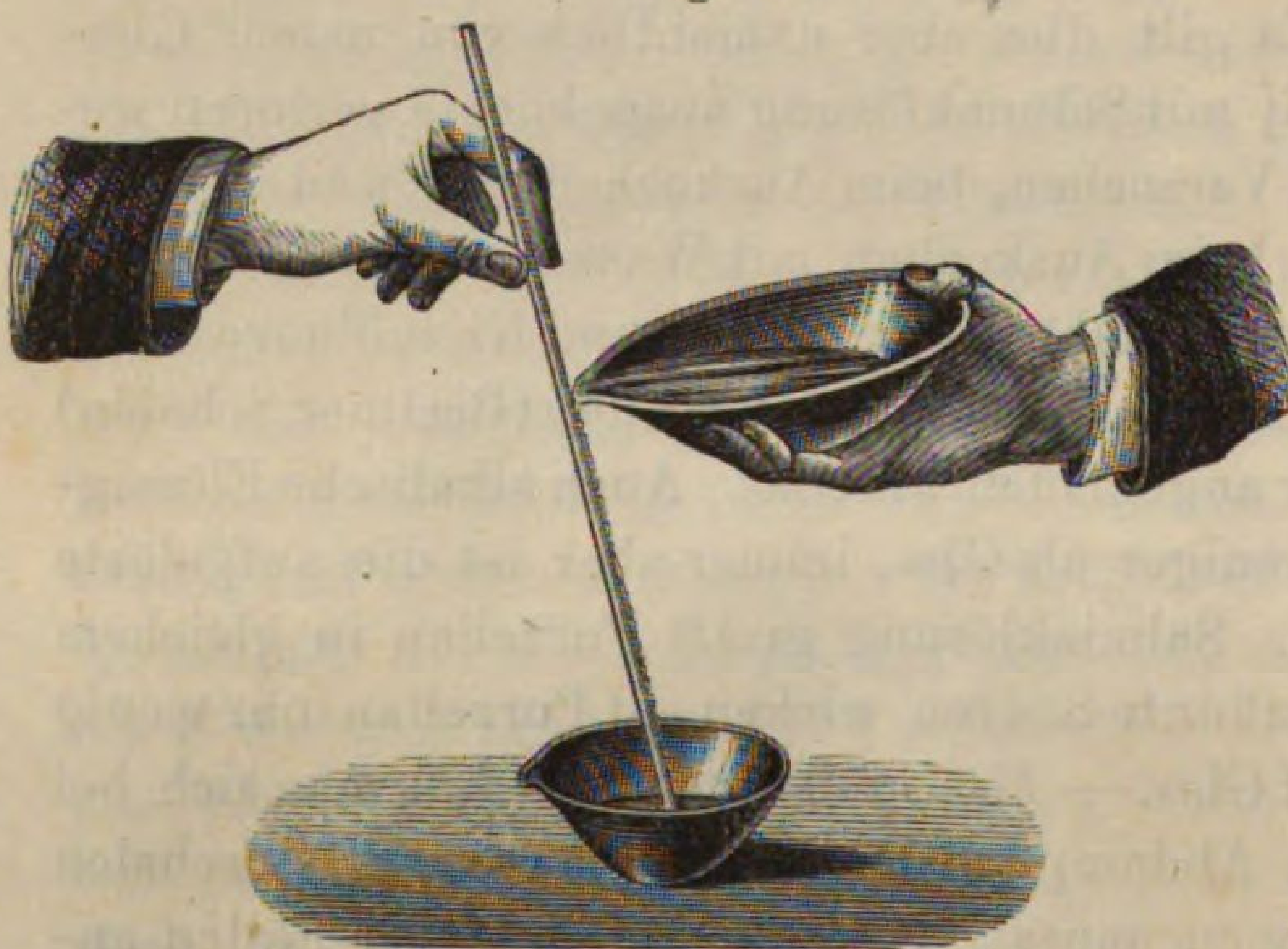
Es bleibt jetzt noch übrig, vom Wägen der durch Abdampfen erhaltenen Rückstände zu sprechen. Wir meinen darunter nur die in Wasser löslichen, denn von den anderen, welche durch Filtration getrennt werden, wird bei der Fällung die Rede sein. — Das Wägen geschieht in der Regel in dem Gefässe, in welchem das Abdampfen zu Ende geführt wurde, am besten in einer mit einem leichten Deckel versehenen Platinschale von 4 bis 8 Centimeter Durchmesser, oder in einem

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 150. 257; auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 434.

grossen Platintiegel, weil diese bei gleichem Inhalte leichter sind als Porzellangefässe.

Meistens beträgt die Menge der Flüssigkeit so viel, dass es allzu lange aufhalten würde, dieselbe nach und nach in einer so kleinen Schale abzudampfen. Man concentrirt sie in dem Falle in einer grösseren und beendet das Abdampfen in der zum Wägen bestimmten kleineren. Beim Ueberfüllen bestreicht man den Ausguss der Schale mittelst des Fingers sehr dünn mit Talg (den man zweckmässig in einem Porzellantiegel schmelzt und so aufbewahrt) und lässt die Flüssigkeit an einem Glasstabe herablaufen (Fig. 54).

Fig. 54.



Zuletzt spült man die Schale vorsichtig mit Hülfe einer Spritzflasche aus, bis eine Probe des letzten Waschwassers auf Platinblech verdampft keinen Rückstand mehr hinterlässt.

Hat man das Salz nunmehr in der Schale, in welcher es gewogen werden soll, und ist die Flüssigkeit soweit verdampft, als dies im Wasserbade zu erreichen ist, so hat man zu unterscheiden, ob das Salz geglüht werden kann oder nicht. Ist das Erstere der Fall, so bedeckt man die Schale mit ihrem Deckel von dünnem Platinblech (in Ermangelung eines solchen wohl auch mit einer dünnen Glasplatte) und erhitzt hoch über der Lampe so lange ganz gelinde, bis alles in der Substanz etwa noch enthaltene Wasser ausgetrieben ist, alsdann stärker bis zum Glühen der Schale. (Eine Glasplatte muss dabei natürlich entfernt werden.) Auch bei diesem Erhitzen lässt man oft zweckmässig die Flamme der Gaslampe schief von oben auf den Deckel wirken, da so ein Verlust durch Spritzen am sichersten vermieden wird. Nach dem Erkalten unter dem Exsiccator (§. 27) wird das Schälchen nebst seinem Inhalte bedeckt gewogen. Bei Substanzen, welche, wie z. B. Kochsalz, Decrepitationswasser enthalten, ist es sehr zweckmässig, dieselben nach dem Wegnehmen vom Wasserbade und vor dem Erhitzen auf der Lampe der etwas über 100^0 zu erhaltenden Hitze eines Luft- oder Sandbades oder eines Stubenofens auszusetzen.

Kann der Rückstand nicht geglüht werden, wie z. B. eine organische Substanz, ein Ammonsalz etc., so wird er in dem Schälchen bei einer seiner Natur entsprechenden Hitze getrocknet. In manchem Falle reicht demnach schon die des Wasserbades hin, z. B. bei Salmiak, in anderen muss man ein Oel- oder Luftbad anwenden (s. oben §. 29 und 30). Stets muss das Trocknen so lange fortgesetzt werden, bis die zwei letzten

Wägungen der Substanz, zwischen welchen dieselbe etwa eine halbe Stunde der Trockenhitze ausgesetzt war, völlig übereinstimmen. Das Schälchen beim Wägen zu bedecken, ist dringend anzurathen.

Da durch Abdampfen gewonnene, getrocknete oder geglühte Salze häufig Neigung haben, Wasser anzuziehen, so findet man bei der ersten Wägung, weil dieselbe immer etwas mehr Zeit in Anspruch nimmt, das Gewicht leicht etwas zu hoch. Man erhitzt daher, um dies zu vermeiden, die Schale nach dem ersten Wägen nochmals, lässt sie im Exsiccator erkalten, bringt die bei der ersten Wägung ermittelten Gewichte auf die Wage, stellt die Schale auf die andere Wagschale und beendigt nun die Wägung möglichst rasch.

Hat man, wie dies bei Analysen so häufig vorkommt, eine Flüssigkeit, welche eine kleine Menge eines zu wägenden Kali- oder Natronsalzes enthält, neben einer verhältnissmässig grossen eines Ammonsalzes, welches bei der Analyse hinzugekommen ist, so ziehe ich dem oben angegebenen Verfahren das nachstehende vor. Man verdampft die Salzmasse in einer grösseren Schale im Wasserbade, zuletzt auch wohl bei einer *100° etwas* übersteigenden Temperatur völlig zur Trockne und bringt *dieselbe* mit Hülfe eines Platinspatels in eine kleine Glasschale, welche man dann einstweilen unter die Glocke des Exsiccators stellt. Man spült nun die letzten Reste des Salzes mit etwas Wasser aus der grossen in die zum Wägen bestimmte kleine Schale oder den grossen Tiegel, und verdampft zur Trockne. Jetzt bringt man die in der Glasschale befindliche Masse portionenweise oder auf einmal hinzu, verjagt die Ammonsalze durch Glühen und wägt die zurückbleibenden fixen Salze. Sollten in der Glasschale kleine Reste der Masse hängen bleiben, so nimmt man diese am besten mit einer geringen Menge gepulverten Salmiaks oder eines anderen Ammonsalzes auf und bringt sie so ebenfalls in das zum Wägen bestimmte Gefäss; denn würde man die Salzmasse wieder mit Wasser benetzen, so wäre Verlust nur schwer zu vermeiden.

§. 43.

b. Fällung.

Noch häufiger als das Abdampfen kommt bei quantitativen Analysen die Fällung vor, indem sie nicht nur dazu dient, Substanzen in wägbare Formen zu bringen, sondern namentlich auch dazu, sie von einander zu scheiden. — Bei allen durch Fällung vermittelten quantitativen Bestimmungen ist die leitende Idee die, einen unlöslichen Niederschlag von einer Flüssigkeit zu trennen. Bei im Uebrigen gleich bleibenden Umständen müssen demnach die Resultate um so genauer ausfallen, je mehr die gefällte Substanz den Namen unlöslich verdient, — und bei gleichem Grade der Löslichkeit wird bei dem Niederschlage der kleinste Verlust stattfinden, welcher mit der geringsten Menge Lösungsmittel zusammenkommt.

Hieraus ergibt sich erstens, dass man bei durch sonstige Umstände nicht gehinderter Wahl einen Körper am besten in seiner unlöslichsten Verbindung fällt, — so schlägt man Baryt besser als schwefelsaures denn als kohlensaures Salz nieder; — zweitens, dass, wenn man mit Niederschlägen zu thun hat, die in der vorhandenen Flüssigkeit nicht unlöslich sind, man darnach trachten muss, diese durch Abdampfen erst so viel als thunlich zu entfernen, — so engt man eine verdünnte Strontianlösung erst ein, ehe man den Strontian durch Schwefelsäure fällt; — drittens, dass, wenn es sich um Niederschläge handelt, die zwar in der vorhandenen Flüssigkeit etwas auflöslich, in einer anderen aber, in welche sich die vorhandene durch irgend einen Zusatz verwandeln lässt, unlöslich sind, man darnach strebe, diese Veränderung herbeizuführen, — so verwandelt man Wasser durch Zusatz von Alkohol in verdünnten Weingeist, wenn man Platinsalmiak, Chlorblei, schwefelsauren Kalk etc. vollständig fällen will, so setzt man dem Wasser Ammon zu, um basisch phosphorsaure Ammonmagnesia darin unlöslich zu machen etc. —

Zum Fällen bedient man sich meistens der Bechergläser. Muss jedoch kochend gefällt oder der Niederschlag mit der Flüssigkeit eine Zeit lang im Sieden erhalten werden, so wendet man Kolben oder Schalen an, wobei das Material derselben, ebenso wie bei dem Abdampfen, wohl zu berücksichtigen ist, vergl. S. 82 und 83.

Je nach der Beschaffenheit der entstandenen Niederschläge werden dieselben von der Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt sind, entweder durch Decantation, durch Filtration, oder aber durch mit Decantation verbundene Filtration geschieden.

Ehe man jedoch zu einer solchen Abscheidung schreitet, ist vor Allem ins Auge zu fassen, ob man die genügende Menge Fällungsmittel zugesetzt, und ob sich der Niederschlag auch schon vollständig gebildet hat. — Zur Entscheidung der letzteren Frage befähigt nur eine genaue Kenntniss der Eigenschaften der Niederschläge, zu deren Erwerbung im dritten Abschnitte die Mittel geboten werden sollen; — zur Entscheidung der ersteren aber genügt es in der Regel, zu der klar abgesetzten Flüssigkeit vorsichtig eine neue Portion des Fällungsmittels zu setzen und dabei zu beobachten, ob hierdurch noch Fällung erfolgt oder nicht. Diese Probe kann aber leicht irre führen, wenn der zu erwartende Niederschlag sich nicht sofort zu bilden pflegt, z. B. bei phosphorsaurem Molybdänsäure-Ammon. Ist solches zu fürchten, so giesse oder pipettire man eine kleine Menge der klar abgesetzten Flüssigkeit in ein anderes Gefäss, setze Fällungsmittel zu, erwärme, wenn nöthig, und beobachte nach längerer Zeit, ob in der Flüssigkeitsprobe ein neuer Niederschlag entstanden ist oder nicht. Ist ersteres der Fall, so ersieht man daraus, dass die Hauptmenge der Flüssigkeit noch nicht ausgefällt ist.

In der Regel trennt man die Niederschläge von der Flüssigkeit nicht sogleich, sondern erst nach mehrstündigem Stehen; namentlich ist dies

bei krystallinischen, pulverigen und gelatinösen Niederschlägen der Fall, während käsige und flockige Niederschläge, zumal wenn die Fällung kochend geschah, oft sogleich abfiltrirt werden können. Doch haben in dieser Beziehung alle allgemeinen Regeln nur eine sehr bedingte Geltung.

§. 44.

α. Fällung mit darauf folgender Decantation.

Setzt sich ein Niederschlag in einer Flüssigkeit so gut ab, dass dieselbe völlig klar abgegossen, mit einem Heber abgezogen oder mit einer Pipette aufgesaugt werden kann, und geschieht dieses so schnell, dass zu dem Auswaschen nicht allzu lange Zeit erfordert wird, so wählt man, wie z. B. bei Chlorsilber, metallischem Quecksilber etc., zur Abscheidung und Aussüssung derselben oft blosse Decantation.

Will man diese, bei gehöriger Vorsicht ebenso fördernde als genaue, Abscheidungsmethode mit Erfolg ausführen, so ist es in den meisten Fällen nothwendig, gewisse Regeln zu beobachten, um zu bewirken, dass sich die Niederschläge vollständig und schnell absetzen. Als allgemeinen Satz kann man aufstellen, dass Erhitzen des Niederschlages mit der Flüssigkeit ersterem die gewünschten Eigenschaften verleihe; in mehreren Fällen genügt aber zu diesem Behufe Erhitzen allein nicht, in manchen muss geschüttelt werden, wie bei Chlorsilber, in anderen ist Zusatz irgend eines Reagens nothwendig, so der Salzsäure bei Quecksilberfällungen etc. Von diesen Regeln wird unten in dem vierten Abschnitte ausführlich die Rede sein, ebenso von den Gefässen, welche sich zu dieser Art der Fällung bei den verschiedenen Substanzen am besten eignen.

Ist der Niederschlag so oft mit erneuerten Mengen der geeigneten Flüssigkeit ausgewaschen, dass in den letzt abfliessenden Portionen keine Spur einer aufgelösten Substanz mehr zu entdecken ist, so bringt man ihn, wenn er sich noch nicht darin befindet, in einen geeigneten Tiegel oder ein Schälchen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich ab und trocknet oder glüht alsdann den Inhalt, je nachdem es seine Natur verlangt. — Da man bei der angeführten Art des Auswaschens eine viel grössere Menge Wasser braucht, als beim Auswaschen auf Filtern, so kann man mittelst Decantation nur dann genaue Resultate erhalten, wenn die Niederschläge ganz unlöslich sind. Aus demselben Grunde wendet man diese Operation nicht gern an, wenn in den abgegossenen Flüssigkeiten noch sonstige Bestandtheile bestimmt werden sollen.

Um sicher zu sein, dass in den Waschwassern keine Theilchen des Niederschlages mehr enthalten sind, ist es zweckmässig, diese 12 bis 24 Stunden ruhig stehen zu lassen und erst dann wegzugiessen, wenn sich nach dieser Zeit auf dem Boden kein Niederschlag zeigt. Sollte dies der Fall sein, so ist es in der Regel am besten, dessen geringe Menge für

sich zu bestimmen, sei es nun, dass man ihn von der anwesenden Flüssigkeit durch Abgiessen oder Filtriren trennt.

β. Fällung mit darauf folgender Filtration.

In den Fällen, in welchen die Decantation nicht anwendbar ist, also bei Weitem in den meisten, wendet man zur Trennung der Niederschläge von Flüssigkeiten die Filtration an, sofern man hoffen kann, durch blosses Auswaschen auf dem Filter den Niederschlag von anhängenden Substanzen vollkommen reinigen zu können. — Ist dies nicht der Fall, also namentlich bei gelatinösen Niederschlägen, z. B. bei Thonerdehydrat, so verbindet man die Filtration mit der Decantation (§. 48). Das Filtriren geschieht entweder ohne Absaugen der Flüssigkeit, oder aber mit Absaugen, wodurch die Operation sehr beschleunigt wird. Wir betrachten im Folgenden zuerst jene Art, sodann diese.

§. 45.

aa. Filtriren ohne Absaugen der Flüssigkeit.

αα. Filtrirapparat. Das Filtriren geschieht mit sehr wenigen Ausnahmen bei quantitativen Bestimmungen ausschliesslich durch Papier.

Man wählt meist kreisrunde, glatte, selten faltige Filter. Auf die Beschaffenheit des Filtrirpapiers kommt sehr viel an. Es muss, wenn es vorzüglich sein soll, drei Eigenschaften vereinigen; nämlich erstens auch feine Niederschläge völlig zurückhalten, zweitens schnelles Filtriren gestatten und drittens möglichst wenig unorganische Bestandtheile enthalten, namentlich aber keine in alkalischen oder sauren Flüssigkeiten lösliche.

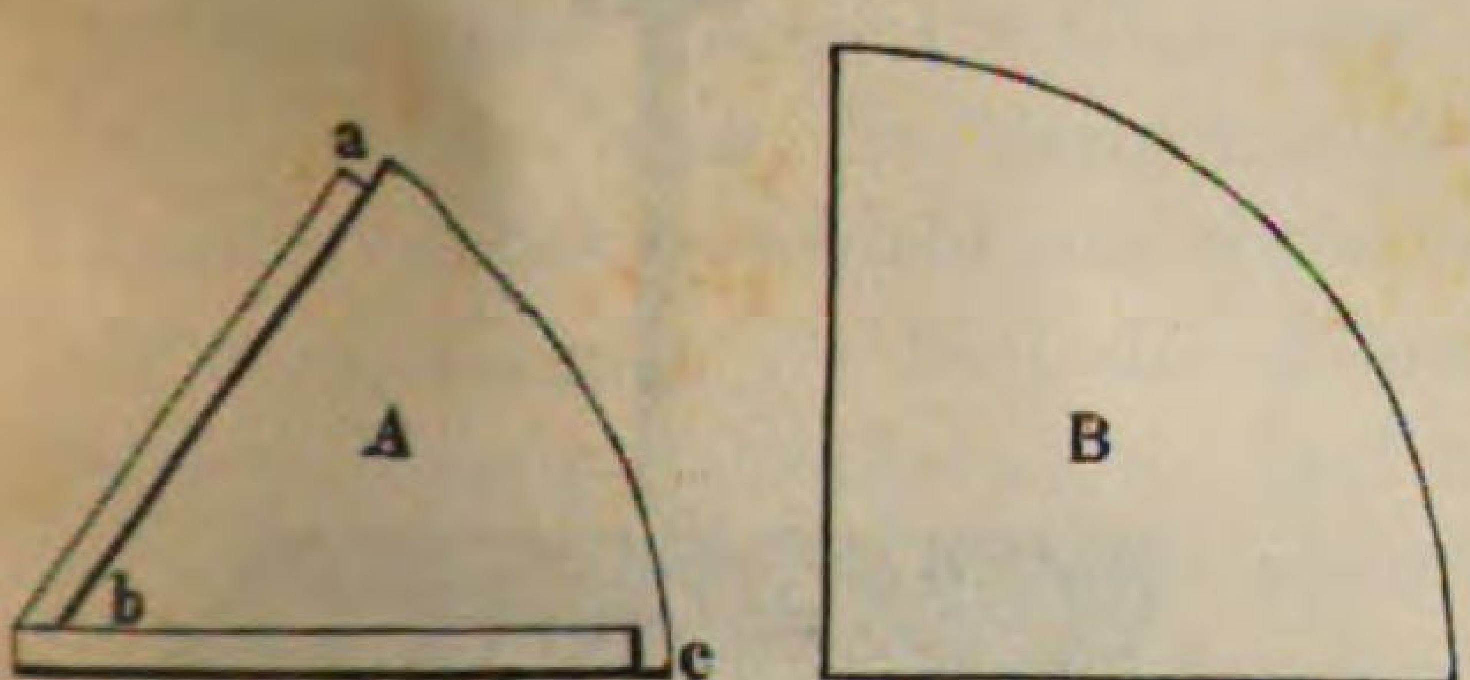
Es hält ziemlich schwer, sich Filtrirpapier zu verschaffen, welches diesen Anforderungen genügend entspricht. — Für das beste wird das unter dem Namen „schwedisches Filtrirpapier“ mit dem Wasserzeichen J. H. Munktell versehene gehalten und demgemäss am theuersten bezahlt. Doch entspricht auch dies nur den beiden ersten Bedingungen, genügt aber bei feinen Arbeiten keineswegs in Betreff der dritten, indem es etwa 0,3 Proc. Asche*) hinterlässt und an Säuren merkliche Spuren von Eisenoxyd, Kalk und Magnesia abgibt. Zu genauen Versuchen ist es deshalb erforderlich, das Filtrirpapier zuerst mit verdünnter Salzsäure auszuziehen, dann die Säure mit Wasser vollständig auszuwaschen und das Papier wieder zu trocknen. — Die Herstellung von solchen ausgezogenen und ausgewaschenen Filtern in grösserem Maassstabe findet sich in meiner Anl. zur qualitativen Analyse, 13. Aufl., S. 11 beschrieben und braucht

*) Die Asche des schwedischen Filtrirpapiers besteht nach einer Analyse von Plantamour aus 63,23 Kieselsäure, 12,83 Kalk, 6,21 Magnesia, 2,94 Thonerde und 13,92 Eisenoxyd in 100 Theilen.

daher hier nicht nochmals besprochen zu werden. Handelt es sich nur um das Ausziehen einiger weniger Filter, so legt man diese in einander, bringt sie wie beim Filtriren in einen Trichter, tränkt sie zuerst durch Betröpfeln mit einer Mischung von 1 Thl. gewöhnlicher reiner Salzsäure mit etwa 2 Thln. Wasser, lässt 10 Minuten stehen, wäscht alsdann durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser, am besten warmem, aus, bis jede Spur saurer Reaction verschwunden ist, dreht den Trichter mit Papier zu und stellt ihn sammt seinem Inhalte zum Trocknen an einen warmen Ort. — Filtrirpapier, welches Bleioxyd enthält und in Folge dessen durch Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt wird, ist zu verwerfen *).

In jeder Beziehung anzurathen ist es, geschnittene Filter von verschiedener aber ganz bestimmter Grösse vorräthig zu halten. Man schneidet sie entweder nach kreisrunden Stücken Pappe oder Blech, oder noch zweckmässiger mit Hülfe der Mohr'schen Schablonen, Fig. 55, welche man von Blech in verschiedenen Grössen anfertigen lässt. Das Papierblatt, aus welchem das Filter geschnitten werden soll, wird doppelt zusammengefaltet, so dass die Kanten einen rechten Winkel bilden, alsdann in die Schablone *A* eingelegt, das Blech *B*, dessen Schenkel etwas weniges kürzer sind, als die der Grundfläche *A*, darüber geschoben und das überstehende Papier mit einer Scheere abgeschnitten. Auf diese Art gemachte Filter sind völlig rund und einander ganz gleich.

Fig. 55.



Den Filtern (und somit auch den Schablonen) gibt man zweckmässig folgende Ausdehnungen im Radius: 3, 4, 5, 6,5 und 8 Centimeter, und wählt sie beim Gebrauche in der Art aus, dass sie von dem Niederschlage, nach dem Abtropfen der Flüssigkeit, nicht mehr als halb gefüllt werden.

Was die Trichter betrifft, welche man am besten von Glas nimmt, so ist es, wenn sie zu quantitativen Analysen geschickt sein sollen, ganz besonders wichtig, dass sie im geeigneten Winkel (60°) geneigt und nicht bauchig sind.

Die Filter dürfen nicht über den Rand des Trichters herausragen; am besten ist es, wenn ihre Radien eine oder zwei Linien kleiner sind, als die Wandung der Trichter. Sie werden fest in diese eingedrückt, so dass das Papier an den Wänden überall anliegt, alsdann mit Wasser angefeuchtet und dieses abtröpfeln gelassen, nicht oben ausgegossen.

Die Trichter werden beim Filtriren auf ein Filtrirgestell gesetzt, welches ihnen nicht gestattet, ihre Lage zu verändern. Die Form und

*) Wicke, Annal. d. Chem. u. Pharm. 112. 127.

Einrichtung der Gestelle, welche mir von allen als die einfachste und praktischste erscheint, ist in den Figuren 56 und 57 abgebildet.

Das Gestell, welches Fig. 56 darstellt, eignet sich besonders für grössere Trichter und wird deshalb etwas massiver gemacht, als das zur Aufnahme kleinerer Trichter bestimmte, in Fig. 57 abgebildete.

Die Gestelle werden von festem Holze gemacht. Der den oder die Trichter tragende Arm muss sich ohne alle Mühe auf- und abschieben

Fig. 56.

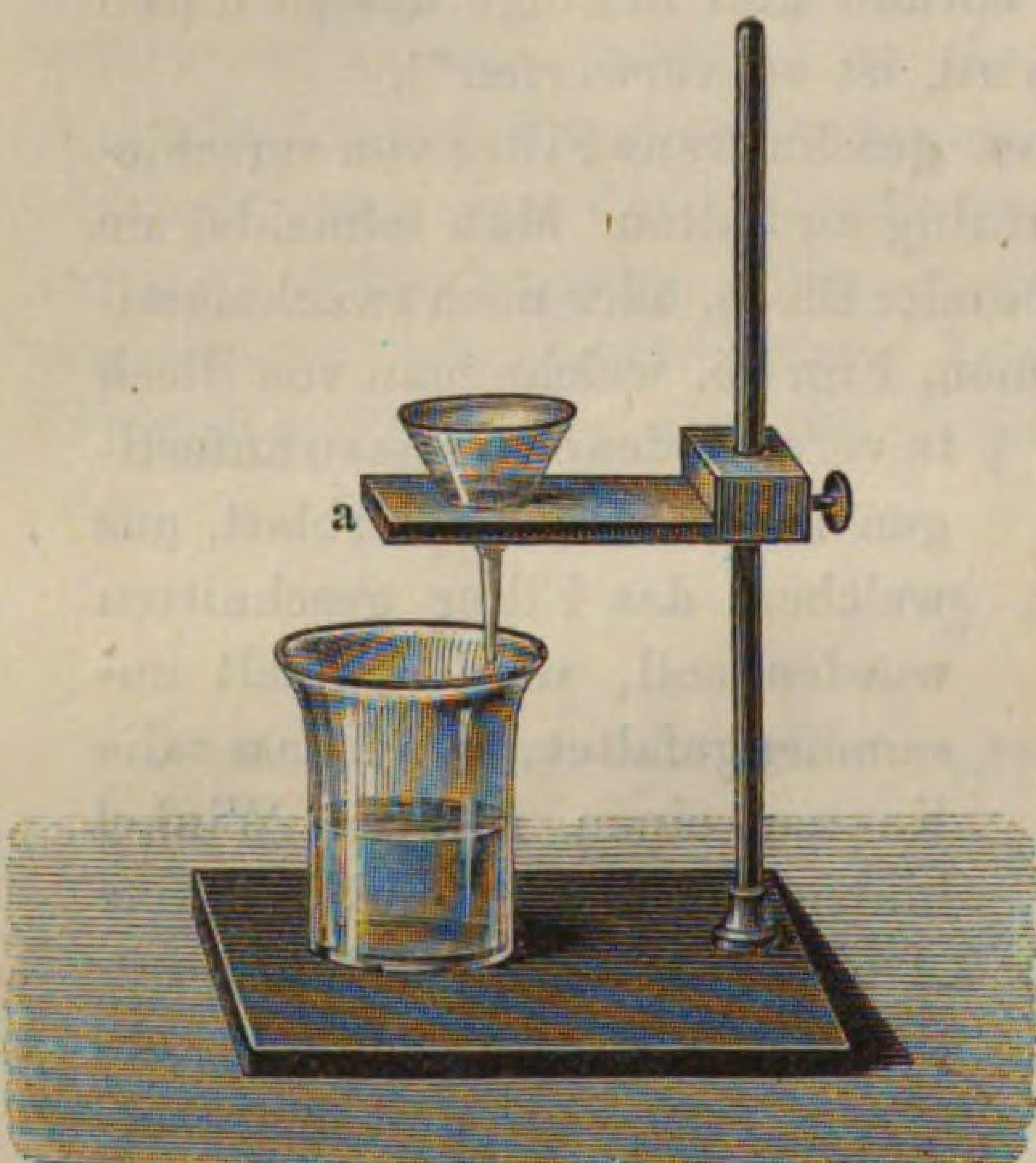
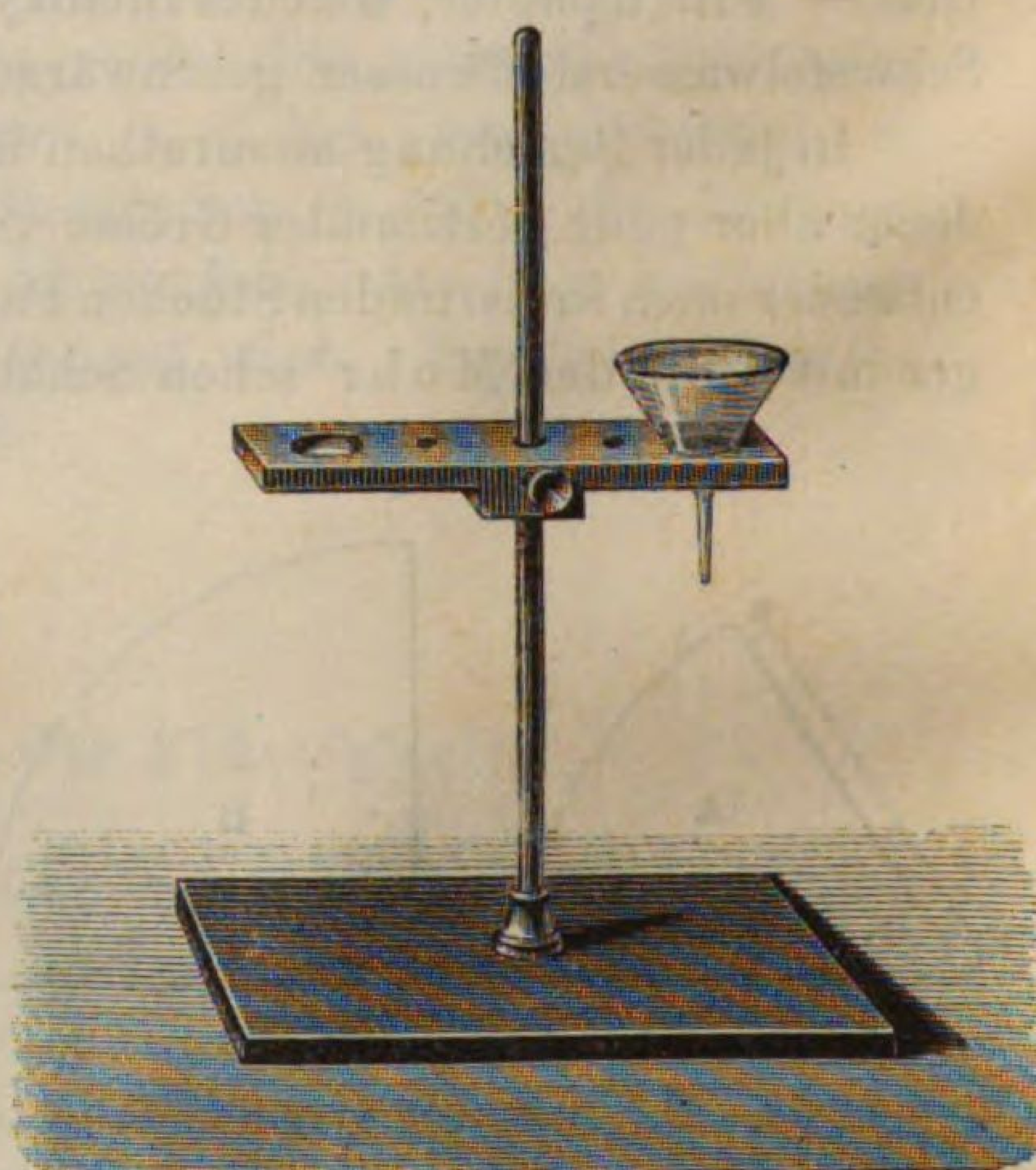


Fig. 57.



und mittelst der Schraube ganz feststellen lassen. Die Ausschnitte für die Trichter müssen, damit diese festsitzen, nach unten konisch verlaufen. Als eine grosse Bequemlichkeit dieser Gestelle ist zu rühmen, dass man die ganze Einrichtung mit grösster Leichtigkeit und ohne irgend etwas zu verändern, hin- und hertragen kann.

ββ. Regeln beim Filtriren.

In Bezug auf die abzufiltrirenden Niederschläge ist ebenfalls Mancherlei zu beobachten. — Sind dieselben käsig, flockig, gelatinös oder krystallinisch, so hat man nicht zu fürchten, dass die Flüssigkeit trüb durchs Filter gehe; — bei feinpulverigen Niederschlägen hingegen ist es, um dies zu verhüten, in der Regel nothwendig, immer aber rathsam, den Niederschlag sich setzen zu lassen, alsdann zuerst die überstehende Flüssigkeit durchzufiltriren und zuletzt den Niederschlag aufs Filter zu bringen. Meistens verfährt man in gleicher Weise auch bei Niederschlägen von anderer Beschaffenheit, zumal bei solchen, welche sich erst bei längerem Stehen vollständig abscheiden. — Wenn Nichts entgegen-

steht, ist es zweckmässig, heiss gefällte Niederschläge vor dem Erkalten abzufiltriren; denn heisse Flüssigkeiten filtriren schneller als kalte. — Dem sehr unangenehmen Umstande, dass Niederschläge mit durch die Filter gehen, beugt man öfters mit Erfolg durch Abänderung der Flüssigkeit vor; so geht schwefelsaurer Baryt mit Wasser leicht durchs Filter, weit weniger leicht aber nach Zusatz von etwas Salzsäure oder Salmiak. Findet man beim Filtriren, dass das Filter von dem Niederschlage viel mehr als halb voll werden würde, so nimmt man noch ein zweites; denn würde man das erste zu sehr anfüllen, so liesse sich der Niederschlag nicht gehörig auswaschen.

Beim Filtriren giesst man niemals eine Flüssigkeit direct, sondern immer mit Hülfe eines Glasstabes (siehe Fig. 54 auf S. 84) aus und versäumt nie, den Rand des Gefässes, aus dem man ausgiesst, mit einer ganz dünnen Talgschicht zu überziehen. Den Talg hebt man entweder in einem Porzellantiegel eingeschmolzen auf oder man giesst denselben in eine kleine auf einer Seite verkorkte Glasröhre. In dem Maasse, als er verbraucht wird, drückt man ihn dann mittelst eines kleinen Stempels nach. Das *Anfetten* selbst geschieht am einfachsten mit dem ein wenig am Talg geriebenen Finger. — Soll die Flüssigkeit abfiltrirt werden, ohne den Niederschlag aufzurühren, so darf man den Glasstab nicht in das Gefäss stellen, in welchem sich die abzufiltrirende Flüssigkeit befindet. Man stellt ihn daher zwischen dem Aufgiessen zweckmässig in einen feststehenden Reagirkelch und spült diesen zuletzt mit dem Waschwasser aus.

Den Strahl der aufzugiessenden Flüssigkeit richtet man immer an die Seite und nie in die Mitte des Filters, widrigenfalls durch Herausspritzen leicht Verlust entsteht. — Die durchlaufende Flüssigkeit wird, je nach dem Zwecke, zu dem sie bestimmt ist, in Kolben, Bechergläsern oder Schalen aufgefangen. Man hat streng darauf zu achten, dass die Tropfen am Rande heruntergleiten und nicht mitten in die Flüssigkeit fallen, wodurch leicht etwas herausgespritzt würde. Am besten legt man die Röhre des Trichters an den oberen Theil der inneren Wandung des Gefässes, wie es die Fig. 56 zeigt, an.

Filtrirt man an völlig staubfreien Orten, so ist es nicht nothwendig, den Trichter und das zur Aufnahme des Filtrats dienende Gefäss zu bedecken; in der Regel aber ist dies unerlässlich. Man bedient sich dazu runder Scheiben von Fensterglas. An denen, die das eben genannte Gefäss bedecken sollen, bringt man mit Hülfe eines Schlüssels, dessen Bart einen zum Herausbrechen geeigneten Einschnitt hat, an der Seite einen Ausschnitt an von der Weite der Trichterröhre. In der Mitte durchlöcherte Scheiben taugen zu diesem Behufe nichts.

Hat man Flüssigkeit und Niederschlag auf das Filter gebracht und das Gefäss, in dem sie enthalten waren, wiederholt mit Wasser ausgespült, so ist es doch häufig der Fall, dass noch kleine, mit dem Glasstabe nicht herauszubringende Antheile des Niederschlages an den Wänden haften. Dieselben bringt man, sofern sie sich in einem Becherglase oder

einer Schale befinden, vermittelst einer Feder, welcher man nur einen kleinen Rest ihrer Fahne gelassen und diesen gerade abgeschnitten hat, in der Regel leicht heraus. Auch Glasstäbe, deren Ende man mit einem fest anliegenden und glatt abgeschnittenen Stückchen glatten Kautschukschlauches überzogen hat, eignen sich hierzu. — Aus Kolben entfernt man kleine Reste schwerer Niederschläge, sofern solche nicht anhaften, leicht dadurch, dass man den Kolben verkehrt über den Trichter hält und einen Wasserstrahl in ersteren einbläst. Es geschieht mittelst der in Fig. 60 abgebildeten Spritzflasche, nachdem man die drehbare Röhre *b* mit der Spitze schief aufwärts gerichtet hat. — Lässt sich ein Niederschlag auf mechanische Weise nicht herausbringen, so löst man ihn in einer geeigneten Flüssigkeit und fällt die Lösung neuerdings. Man kann daraus entnehmen, dass man Körper, für welche man keine passenden Lösungsmittel hat, z. B. schwefelsauren Baryt, nicht in Kolben ausfällen soll.

§. 46.

γγ. Auswaschen. Nachdem der Niederschlag nunmehr vollständig auf dem Filter ist, hat man sein Augenmerk darauf zu richten, dass er gehörig ausgewaschen werde.

Das Auswaschen geschieht mittelst einer der bekannten Spritzflaschen, Fig. 58, 59 und 60 *). Wie man erkennt, macht es die Vorrich-

Fig. 58.

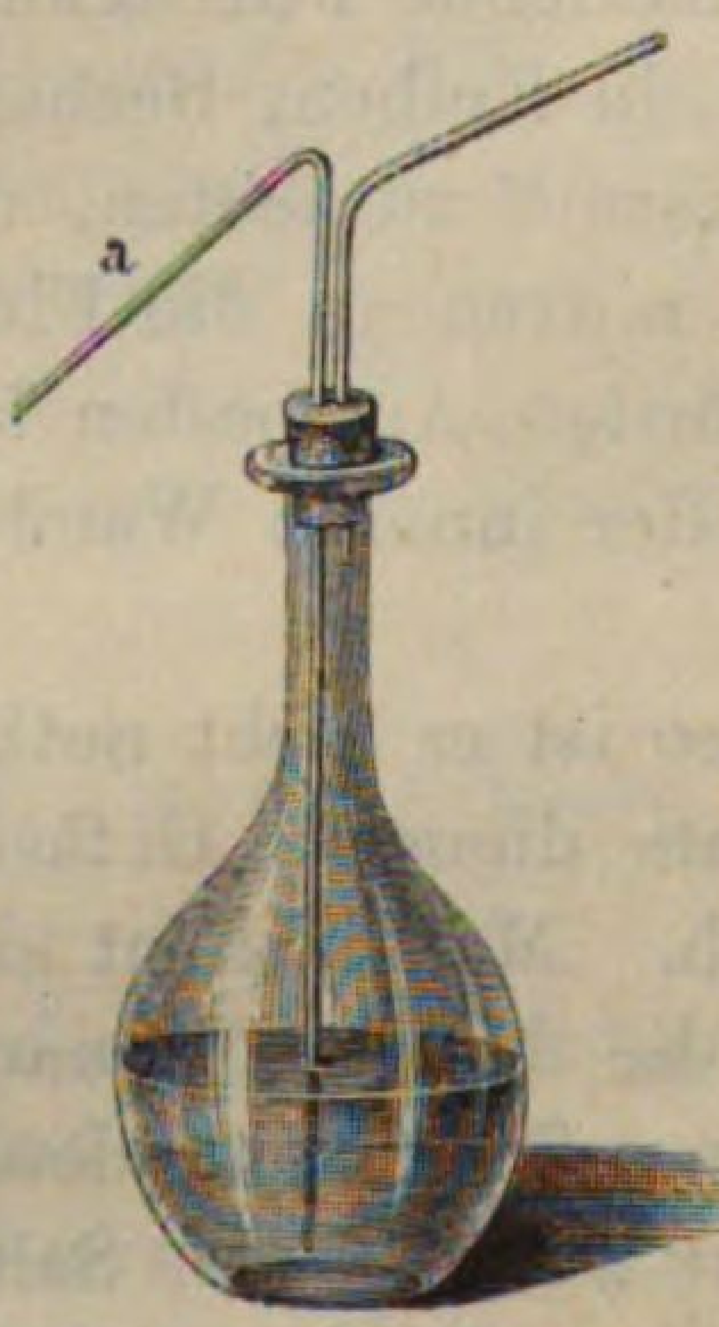


Fig. 59.



tung in Fig. 60, bei welcher die Dichtung durch in die kurze, weitere Glasröhre *a* eingeschobene Stückchen Kautschukschlauch hergestellt ist, mög-

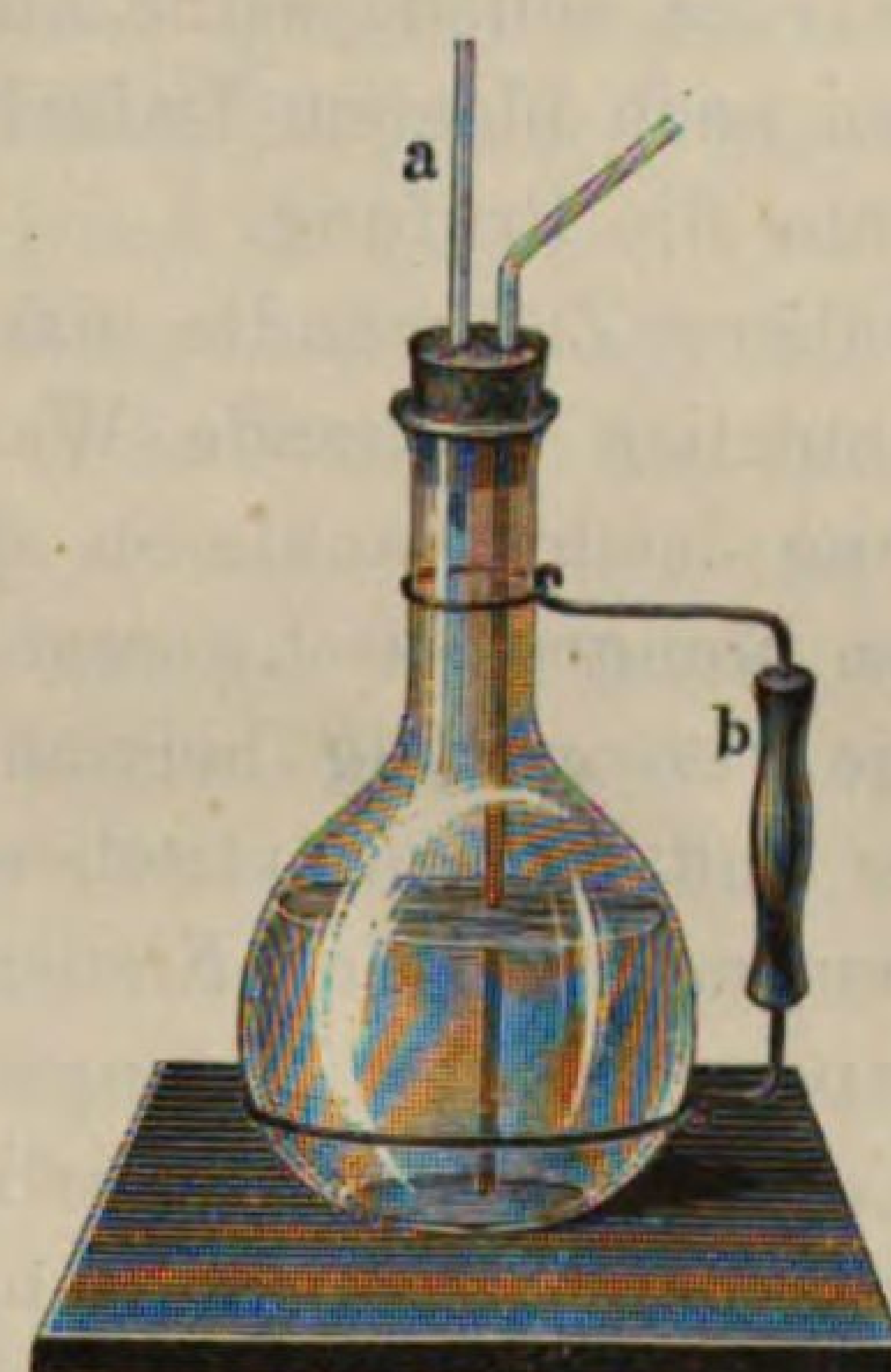
*) Eine Spritzflasche für riechende Flüssigkeiten hat Jacob construirt, Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 168.

lich, den Wasserstrahl abwärts und, nach Drehung von *b*, auch aufwärts richten zu können. — Man sehe darauf, dass man nicht durch einen zu heftigen Wasserstrahl Verlust veranlasse. — Zu recht vorsichtigem Auswaschen kann auch der in Fig. 61 abgebildete Apparat mit gutem Erfolge

Fig. 60.



Fig. 61.



benutzt werden, dessen Construction keiner weiteren Erläuterung bedarf. Die Spitze *a* ist an ihrem Ende ausgezogen und abgekneipt. Dreht man den Kolben um, so läuft aus derselben von selbst ein continuirlicher feiner Strahl aus.

Werden Niederschläge mit Wasser ausgewaschen, so bedient man sich, wenn sonst Nichts im Wege steht, am besten des heissen. Die Arbeit wird dadurch wesentlich gefördert. — Zum Auswaschen mit siedendem Wasser eignet sich besonders die Spritzflasche Fig. 59. Um das Anfassen zu erleichtern, dient die mit Draht an die Flasche befestigte hölzerne Handhabe. Will man eine solche nicht anbringen, so umwickelt man den Hals des Kolbens hinlänglich dick mit Bindfaden.

Beim Auswaschen gilt als Regel, dass man die auf dem Filter befindliche Flüssigkeit erst vollständig ablaufen lässt, bevor man Waschwasser aufgiesst. Beim Aufspritzen des letzteren hat man einerseits zu beachten, dass man die oberen Ränder des Filters gehörig auswäscht, andererseits, dass sich im Niederschlage keine Kanäle bilden, durch welche die aufgegossene Flüssigkeit abläuft, ohne den ganzen Niederschlag zu durchsickern. Sind solche entstanden, und gelingt es nicht, durch den Wasserstrahl den Niederschlag gehörig zu zertheilen, so rührt man denselben mit einem kleinen Platinspatel oder Glasstabe vorsichtig um.

Das Auswaschen ist beendigt, wenn alle zu entfernenden löslichen Stoffe weggewaschen sind. Wer der Beendigung des Auswaschens die

gehörige Aufmerksamkeit zuwendet, vermeidet eine der Klippen, an welchen Anfänger, zum Nachtheil der Genauigkeit zu erhaltender Resultate, am häufigsten anstossen. — In der Regel genügt es, einen Tropfen des letztablaufenden Waschwassers auf einem reinen Platinbleche langsam verdampfen zu lassen und sich hierdurch zu überzeugen, ob noch ein Rückstand bleibt oder nicht. Sind jedoch die auszuwaschenden Niederschläge im Waschwasser nicht ganz unlöslich, wie z. B. schwefelsaurer Strontian, so muss man zu specielleren Erkennungsmitteln, die unten angegeben werden sollen, seine Zuflucht nehmen. Niemals sollte man das Auswaschen nach blossem Dafürhalten und Meinen einstellen, — Gewissheit gibt nur die Prüfung.

In früherer Zeit wandte man bei länger fortzusetzenden Auswaschungen continuirlich wirkende Waschflaschen an. Da sich aber bei ihrer Verwendung leicht Kanäle in den Niederschlägen bilden, da man eine sehr grosse Menge Waschwasser gebraucht, um den Zweck zu erreichen, und da die Verwendung heissen Wassers ausgeschlossen ist, so sind sie in neuerer Zeit bei analytischen Arbeiten ganz ausser Gebrauch gekommen, indem man bei den Niederschlägen, welche sich schwer auswaschen lassen, lieber das in §. 48 angeführte Verfahren anwendet. — Wer sich für die Construction continuirlich wirkender Waschflaschen interessirt, findet solche beschrieben und abgebildet im Handwörterbuch der Chemie, 2. Auflage, Band 2, Seite 584 bis 586.

§. 47.

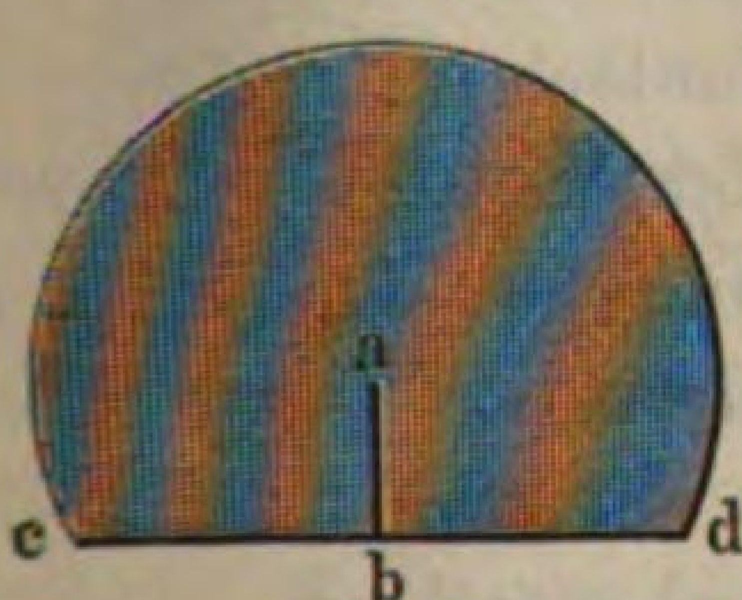
bb. Filtriren mit Absaugen der Flüssigkeit.

Da das Filtriren eine überaus häufig vorkommende und viel Zeit in Anspruch nehmende Operation ist, so war man schon seit längerer Zeit bemüht, dieselbe durch Absaugen der Flüssigkeit zu beschleunigen. Bunsen*) hat in neuerer Zeit diesen Gegenstand eingehend studirt. — Um die Gefahr des Zerreissens der Filter, in deren Befürchtung die Analytiker die Saugvorrichtungen beim Filtriren meist nicht gern anwandten, zu vermeiden, hat man Sorge zu tragen, dass das Filter an der Trichterwandung bis in die äusserste Spitze vollkommen anliegt. Man wähle daher einen Trichter, dessen in einem Winkel von 60 Grad geneigte Wandflächen frei von Unebenheiten und Ausbauchungen sind, bringe in denselben einen zweiten, äusserst dünnwandigen kleinen Platintrichter, dessen Wände auf das Genaueste dieselbe Neigung besitzen, wie der Glastrichter, und lege das Filter dann so ein, dass es nach dem Benetzen überall fest und ohne Luftblasen unter dem Papier zu zeigen, an den Wandflächen anliegt.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 148. 269, auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 174.

Die Anfertigung des kleinen Platintrichters beschreibe ich mit Bunsen's eigenen Worten: „Man lackt in den sorgfältig ausgewählten Glastrichter ein den Wänden genau anliegendes Filter von Schreibpapier an seinem oberen Rande mit einigen Siegellacktropfen fest, durchtränkt dasselbe mit Oel und giesst es mit Gypsbrei, in den, so lange er noch flüssig ist, eine kleine Handhabe gesteckt wird, aus. Nach einigen Stunden lässt sich der von dem geölten Papiere umgebene, dem Trichter genau entsprechende Gypskonus an der Handhabe herausnehmen. Derselbe wird nun mit seiner abermals aussen geölten Papierhülle in ein 4 bis 5 Cm. hohes, mit Gypsbrei ausgefülltes Tiegelchen gesteckt, nach dem Erhärten des Gypsbreies wieder entfernt und alles den Gypsgüssen anhängende Papier abgenommen und nöthigenfalls durch Abreiben mit den Fingern beseitigt. Man erhält auf diese Weise einen massiven Konus und einen Hohlkonus, die genau in einander passen und dem Neigungswinkel der Wände des Glastrichters auf das Vollkommenste entsprechen. Um mit Hülfe derselben das Platintrichterchen anzufertigen, schneidet man das Fig. 62 in natürlicher Grösse abgebildete Platinblech, von dem 1 Quadratcentimeter ungefähr 0,154 Grm. wiegt, aus und macht mit der Scheere vom Centrum *a* aus senkrecht auf die Sehne *cd* den Einschnitt *ab*. Nachdem das Platinblech durch Ausglühen in einer Lampenflamme weich gemacht, legt man den massiven Gypskonus so an dasselbe, dass dessen Spitze sich bei *a* befindet, drückt den Lappen *abd* der Gypsfläche genau an und wickelt den übrigen Theil des Platinblechs so dicht als möglich anschliessend ebenfalls um den Konus. Man vollendet die richtige Form, indem man das Trichterchen nach dem abermaligen Ausglühen dem Gypskonus wieder mit der Hand anschmiegt und diesen mit dem darauf steckenden Platintrichter in den Hohlkonus unter festem Andrücken eindreht.

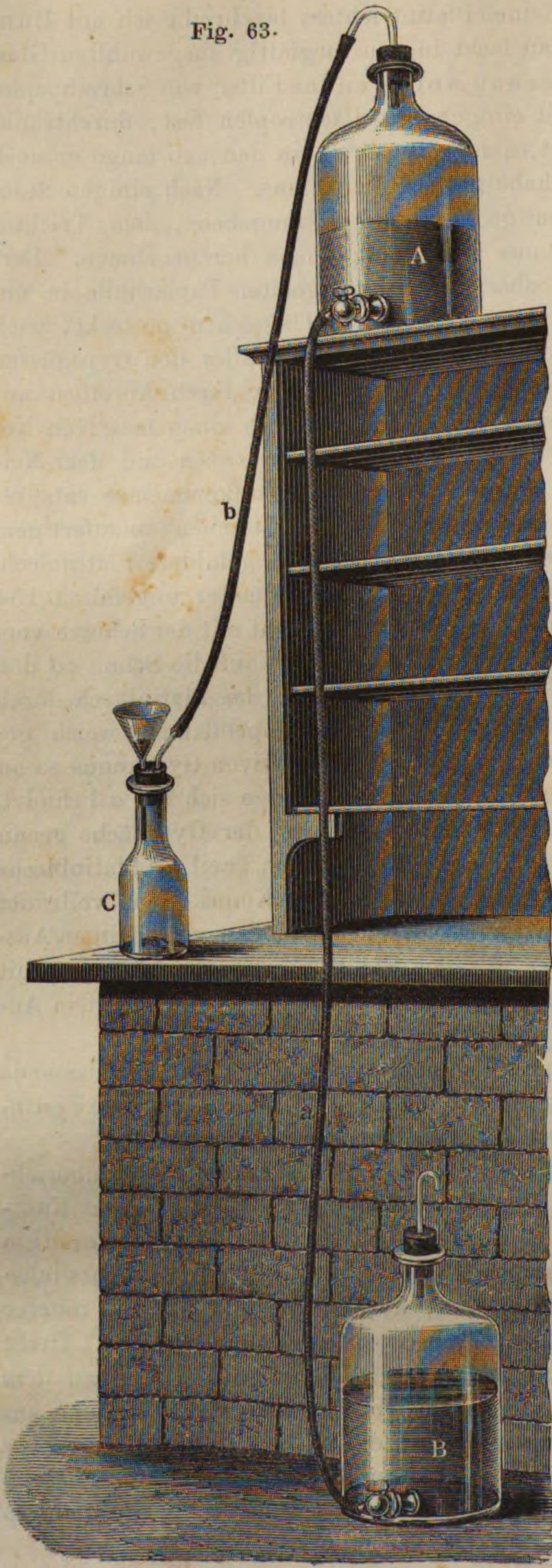
Fig. 62.



Der Platintrichter, welcher in seiner Spitze keine Licht durchlassende Oeffnung zeigen darf, besitzt schon ohne alle Löthung eine solche Festigkeit, dass man ihn unmittelbar zu allen Zwecken benutzen kann."

Den mit dem Platintrichterchen und dem Papierfilter fertig zugerichteten Glastrichter dreht man luftdicht in die eine Bohrung eines Kautschukstopfens ein, so dass seine Röhre 5 bis 8 Centimeter unter dem Stopfen hervorragt; die andere Bohrung trägt ein kurzes rechtwinkelig gebogenes, luftdicht eingedrehtes, kurzes Glasrohr, dessen innerer Schenkel unmittelbar unter dem Pfropfen münden muss. Dreht man nun den Stopfen in den Hals einer Kochflasche und saugt an dem äusseren Ende der rechtwinkelig gebogenen Glasröhre, so wird, wenn auf das Filter eine Flüssigkeit gebracht wird, das Filtriren unter Saugen bewerkstelligt und zwar unter um so stärkerem, je grösser die Differenz des Druckes der äusseren Luft und der Luft im Kolben. — Beabsichtigt

Fig. 63.



man ein Filtriren bei grosser Druckdifferenz, so genügt eine gewöhnliche Kochflasche nicht (sie könnte durch den Druck der äusseren Luft unter Explosion zertrümmert werden), sondern man muss eine Flasche von bedeutend grösserer Wandstärke wählen. Man stellt sie zweckmässig in ein Gefäss von Blech (siehe unten *c* in Fig. 64), dessen konische Verengung innen mit drei dicken abwärts laufenden Tuchlappen oder Kautschukstreifen beklebt ist. Diese Aufstellung hat vor jeder anderen den Vorzug, dass in einem und demselben becherartigen Gefässe verschieden grosse Kochflaschen feststehen und dass man sich durch Auflegen eines Tuches vor den Folgen einer möglicherweise stattfindenden Explosion schützen kann.

Als Saugapparat genügt in der Regel jeder Aspirator, welcher eine Druckdifferenz von etwa einer viertel Atmosphäre hervorzubringen vermag. In sehr einfacher Art kann man einen solchen so herstellen, wie es Fig. 63 zeigt; der dickwandige Kautschukschlauch *b* setzt *C* mit

der Flasche A in Verbindung, während A und B durch einen ebenfalls starken zweiten Kautschukschlauch verbunden sind. — Man erkennt, dass beim Oeffnen des Hahns an B und des Hahns an A das Wasser aus der oberen in die untere Flasche abläuft, dass somit in der oberen eine Luftverdünnung entsteht, dass durch den Trichter und das in denselben eingefügte Filter Luft eingesogen wird und die Filtration unter Druckdifferenz beginnt. Die letztere ist um so grösser, je bedeutender der Höhenunterschied zwischen den Wasserspiegeln in beiden Flaschen. Diese, welche 2 bis 4 Liter fassen mögen, müssen gleichweite Hälse haben, so dass man sie, wenn die obere leer und die untere gefüllt ist, einfach vertauschen kann.

Bei weitem bequemer aber als alle anderen Saugvorrichtungen ist die Wasserluftpumpe, welche in mehr oder weniger guten Constructionen schon lange bekannt ist*), durch Bunsen aber auf einen hohen Grad von Vollkommenheit gebracht worden ist. Fig. 64 (a. f. S.) stellt dieselbe, und zwar in ihrer Verbindung mit einem Filtrirkolben, dar**). Ich gebe deren Beschreibung fast ganz mit Bunsen's Worten. Durch Oeffnen des Quetschhahnes a gelangt das Wasser der Wasserleitung w in das erweiterte Glasgefäss c und fliesst durch das 8 Millimeter weite Bleirohr d ab. Dieses Bleirohr ist bis auf den Boden eines 30 bis 40 Fuss entfernten, auf dem Hofe des Laboratoriums befindlichen, 36 Fuss tiefen Senkloches geleitet***). Das in das Gefäss c luftdicht eingeschmolzene Rohr e reicht bis in das untere Ende des weiteren Rohres und hat unten eine feine Oeffnung. Die obere Fortsetzung des Rohres hat bei f ein Seitenrohr, an dem sich das Quecksilbermanometer befindet und ist bei g mit dem Zwischengefässe h versehen, dessen seitlicher Tubus mittelst eines Kautschukschlauches mit dem Saugrohre des Filtrirkolbens verbunden ist. Das Gefäss h hat den Zweck, die Wasserdämpfe zurückzuhalten, welche beim Auswaschen mit heissem Wasser auftreten. Alle am Apparate befindlichen Kautschukverbindungen bestehen aus dickwandigen Röhren von etwa 2 bis 3 Millimeter lichter Weite. Die ganze Vorrichtung ist auf ein an der Wand befestigtes Brett so angeschraubt, dass zwischen je zwei Kautschukverbindungen niemals mehr als eine Anschraubung stattfindet, um zu verhindern, dass die Glasröhren durch Verziehen des Brettes sich spannen und in Folge dessen zerbrechen.

Lässt man das Wasser der Wasserleitung durch Oeffnen des Quetsch-

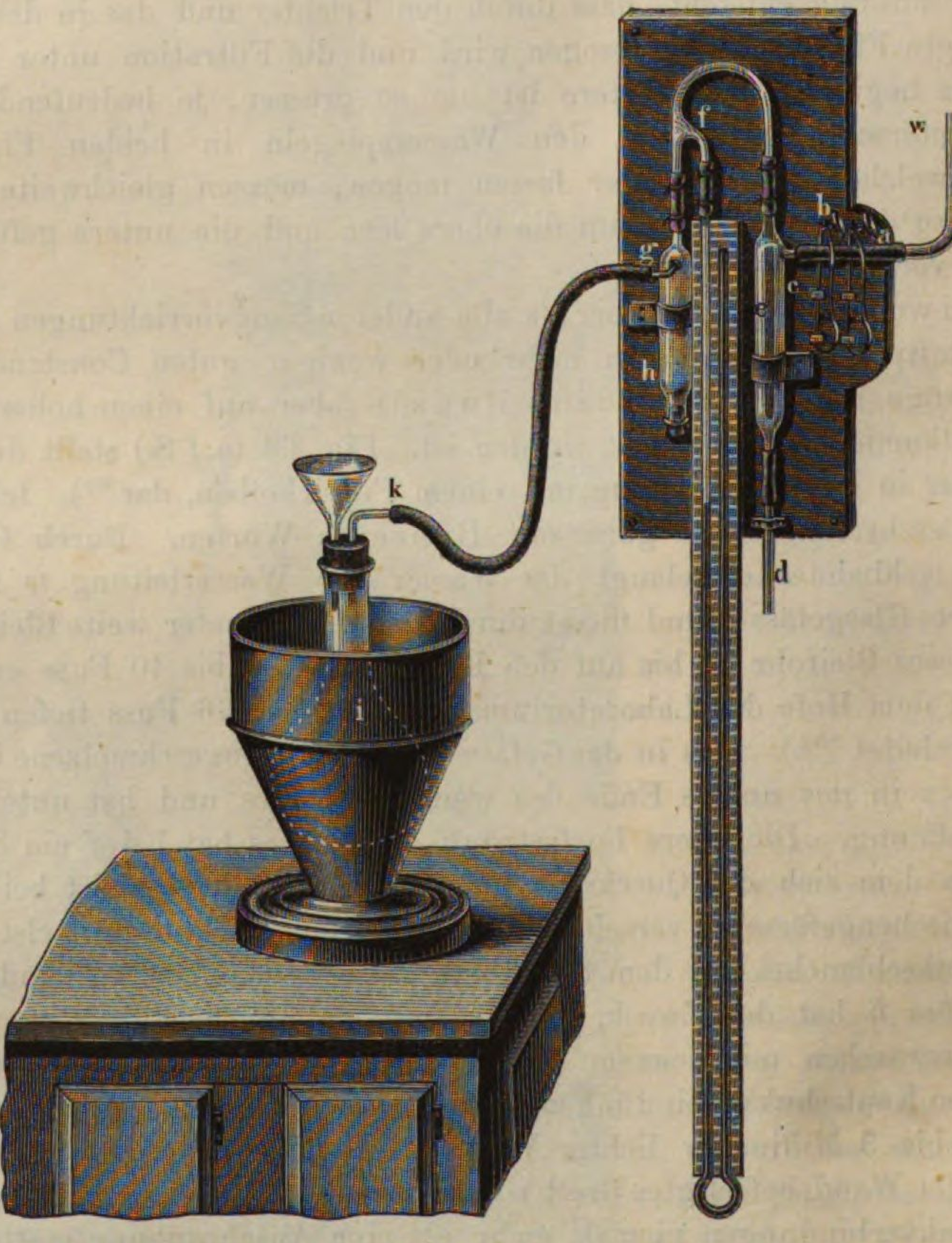
*) Vergl. z. B. Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 359. und 4. 46.

**) Die Fig. 64 zeigt die Wasserluftpumpe in der Construction, wie solche jetzt von dem Universitätsmechanikus P. Desaga in Heidelberg geliefert wird.

***) Befindet sich die Wasserluftpumpe im oberen Stockwerke eines Hauses, so genügt es natürlich, das Bleirohr bis fast auf den Boden eines im Keller aufgestellten Topfes zu leiten, welcher etwas über der Hälfte seiner Höhe einen seitlichen Tubus hat. Bringt man diesen durch ein Bleirohr in Verbindung mit einem tiefer liegenden Canal, so functionirt der Apparat, ohne dass man sich darum zu kümmern braucht.

hahnes *a* bei *d* abfliessen, so saugt die mehr als 30 Fuss hohe, hängend abfliessende Wassersäule die Luft aus der freien, von Wasser umgebenen

Fig. 64.



Oeffnung des Rohres *e* auf und führt sie in Form eines Strahles von Luftblasen mit sich fort. Bei voller Geschwindigkeit des Wasserabflusses gelingt es aber selbst durch eine 40 Fuss hohe Wassersäule nicht, eine erhebliche Luftverdünnung zu erzeugen, weil die mit der Geschwindigkeit in einer raschen Progression wachsende Reibung, welche das Wasser an den Wänden des Bleirohres erleidet, gleich einem Gegendrucke wirkt. Es ist daher noch ein zweiter Quetschhahn *b* angebracht, mit dem man den Wasserzufluss ein- für allemal so regulirt, dass diese Reibung durch langsameren Abfluss des Wassers hinlänglich verringert ist, um bei völliger Oeffnung des Hahns *a* das Maximum der Luftverdünnung zu gestatten. Ein solcher gut regulirter Apparat pumpt in verhältnissmässig kur-

zer Zeit beliebig grosse Gefässe genau bis zu dem Quecksilberdrucke aus, welcher der Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur des Wassers entspricht, d. h. auf etwa 7 bis 10 Millim.

Nachdem man den Filtrirkolben *i* bei *k* durch Ueberstülpen des Schlauches über das etwas verjüngte Ende des Glasrohres mit der Pumpe in Verbindung gebracht hat, bringt man zum Behufe des Filtrirens zuerst die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit, später auch den Niederschlag auf das Filter. Die Flüssigkeit läuft anfangs in raschem Strahl, später in sich rasch folgenden Tropfen ab. Man kann das Filter, und dies ist selbst zu empfehlen, fast bis zum Rande füllen. Der Niederschlag wird durch den Druck zu einer dünnen Lage zusammengepresst und von Sprüngen durchzogen. Sobald die Flüssigkeit abgetropft ist und die ersten Sprünge sichtbar werden, ist der Niederschlag so fest an das Filter angesogen, dass er von vorsichtig zugegossenem Wasser nicht mehr aufgerührt wird. Das Auswaschen vollführt man dadurch, dass man den Trichter bis ein Centimeter hoch über den Filterrand mit vorsichtig von der Seite zugegossenem Wasser anfüllt, wozu man sich keiner Spritzflasche, sondern eines Gefässes mit offenem Ausguss bedient. Ist die Auswaschung beendigt, was je nach der Menge der im Filtrate enthaltenen Substanzen nach einer bis vier Auffüllungen der Fall ist, so lässt man vollständig abtropfen und erhält dadurch das Filter halbtrocken, so dass man es öfters ohne weiteres Trocknen sammt dem Niederschlag in den Tiegel bringen und glühen kann, siehe §. 52. Dass bei dieser Art des Filtrirens die Operation ungemein abgekürzt wird, liegt auf der Hand. Dabei genügen — weil die unter Druck filtrirten Niederschläge weniger Raum einnehmen, als andere — kleinere Filter, und es gelingt das Auswaschen selbst solcher Niederschläge, welche sich schwer auswaschen lassen, besonders vollständig und mit einer relativ sehr geringen Flüssigkeitsmenge. Endlich lassen sich Niederschläge in dem halbtrockenen Zustande, in welchem man sie nach dem vollen Absaugen der Flüssigkeit erhält, besonders leicht und vollständig, auch frei von Papierfasern, von dem Filter trennen.

In dem Vorhergehenden ist die Wasserluftpumpe in ihrem vollkommensten Zustande beschrieben, in welchem sie nicht allein zum Filtriren, sondern auch zu allen sonstigen Zwecken (Evacuiren von Exsiccatorglocken etc.) dienen kann; es sei daher bemerkt, dass für Pumpen, welche nur zum Filtriren und Durchsaugen von Luft durch Trockenapparate (§. 28) dienen sollen, schon eine Fallhöhe von 10 bis 15 Fuss genügt. Eine solche kann aber, selbst in Parterrelocalen und ohne Senkloch, leicht erreicht werden, wenn man die Pumpen oben an der Wand anbringt. Der Hahn, welcher das Wasser zulaufen lässt oder absperrt, muss natürlich so angebracht werden, dass man denselben vom Boden aus drehen kann. Das die Luft ansaugende Rohr der Pumpe verbindet man in dem Falle mit einem dünnen Bleirohre, welches man auf den Experimentirtisch leitet und zwar zweckmässig so, wie es Fig. 65 (a. f. S.) zeigt.

a ist das zur Pumpe führende Bleirohr, *b* der Kautschukschlauch, welcher es mit dem Glasrohr *c* und somit mit der Flasche *A* verbindet,

Fig. 65.

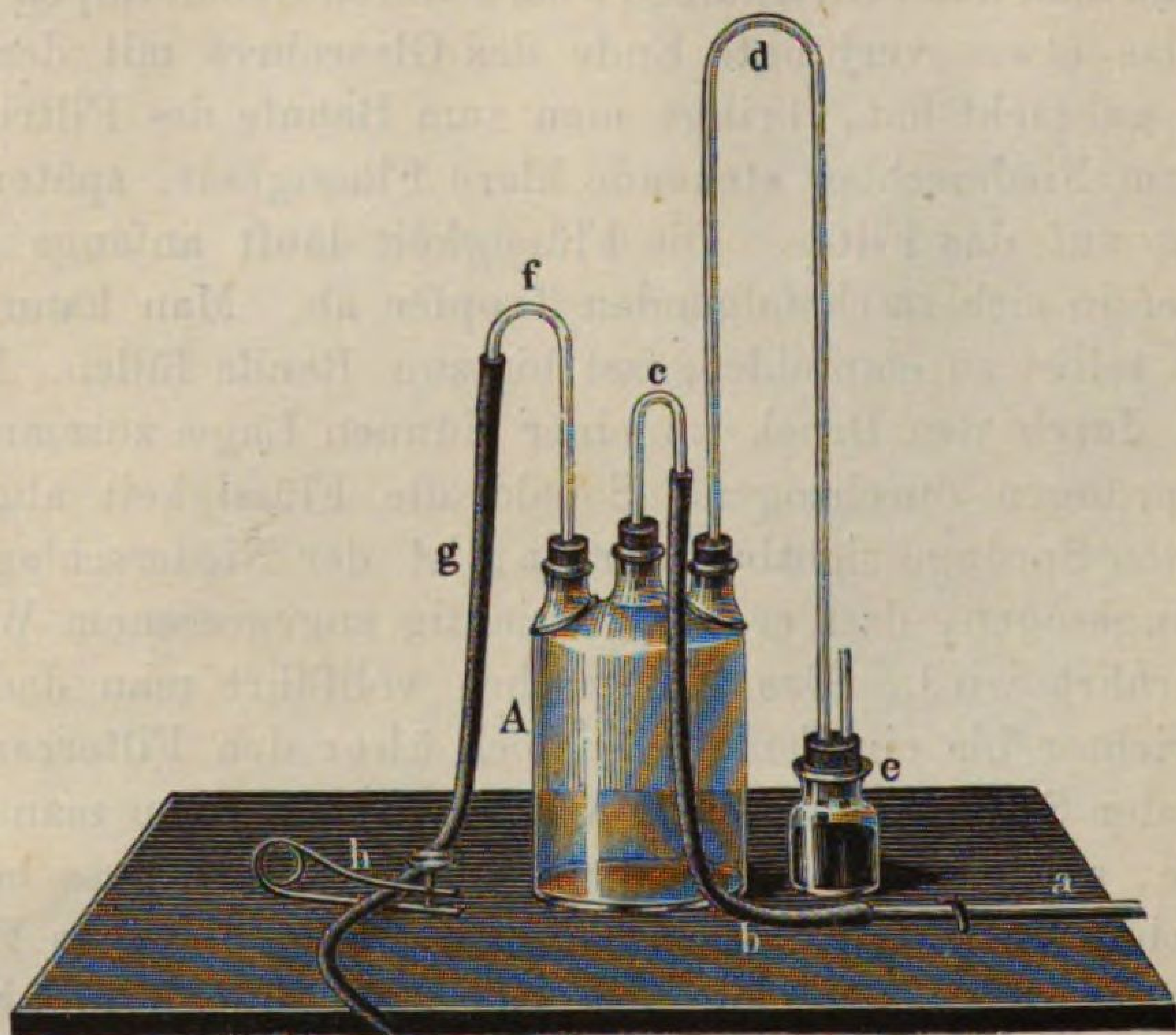


Fig. 66.

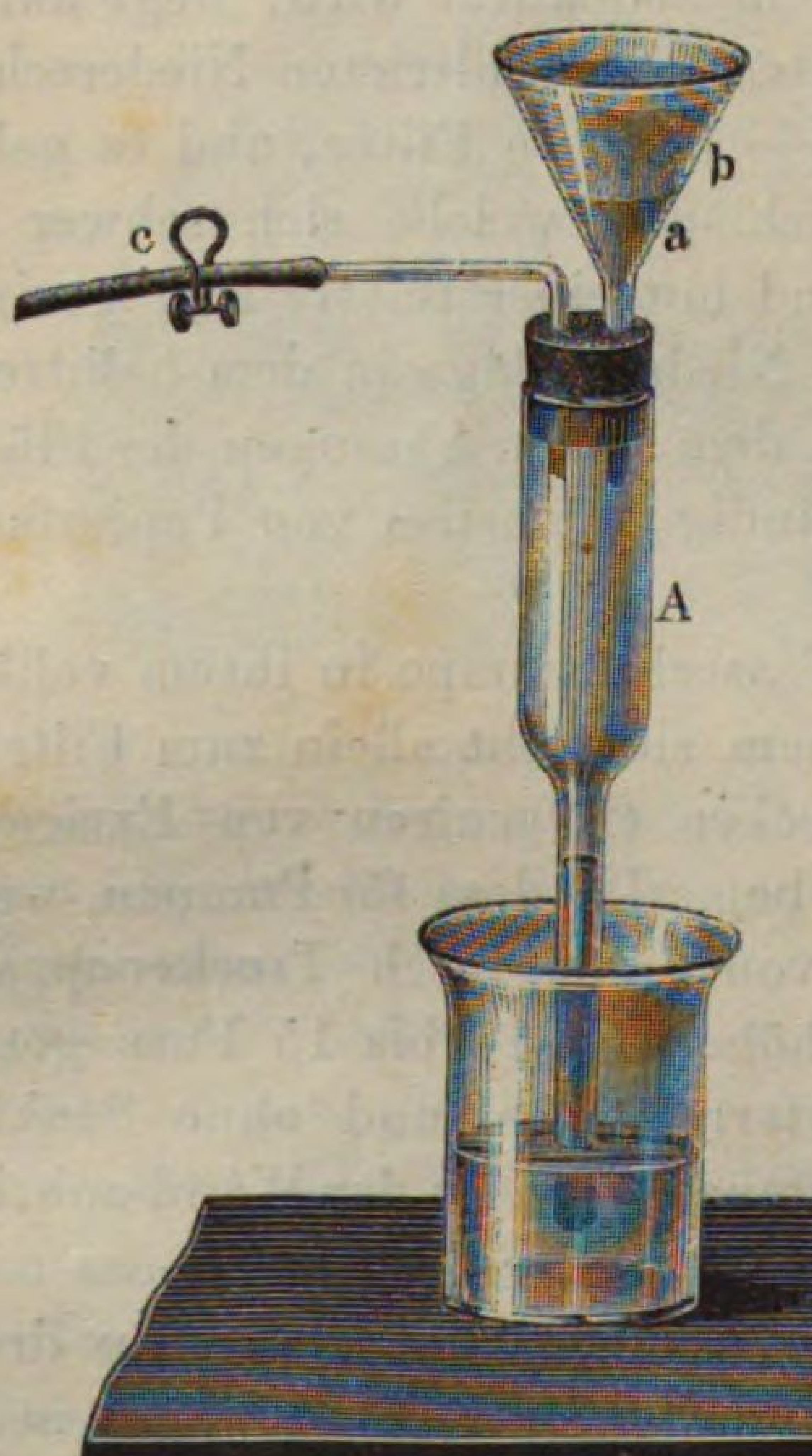


Fig. 67.



d ist eine genügend hohe Glasröhre, welche bei *e* in Quecksilber taucht und als Manometer dient, die Glasröhre *f* ist mit dem Schlauch *g* verbunden, welcher durch den auf dem Tisch aufgeschraubten Quetschhahn *h* geschlossen werden kann. Verbindet man diesen Schlauch mit dem Saugrohre am Filtrirkolben, setzt die Pumpe in Gang und öffnet *h*, so beginnt die Filtration.

Geringere, aber doch schon ganz wirksame, Saugwirkungen beim Filtriren lassen sich auch ohne Luftpumpen und Aspirationsflaschen erreichen. Derartige Einrichtungen zeigen die Fig. 66 und 67. Der in Fig. 66 abgebildete Apparat ist von Weil*) empfohlen. Durch Saugen bei *c* wird die Flüssigkeit beliebig nach *A* gehoben und hierdurch ein Filtriren unter Saugen bewirkt. Zur Verstärkung des Filters legt man in den Trichter erst das kleine Filter *a*, dann das eigentliche Filter *b*. Die Filter sind dicht und mit Vermeidung aller Falten anzulegen.

Die in Fig. 67 angegebene Einrichtung rührt von Piccard**) her und ist ohne Weiteres verständlich. Gibt man der Wassersäule keine grössere Länge als 30 Centimeter, so bedarf das Filter keiner besonderen Verstärkung. Doch ist es immerhin zweckmässig, auch hier zuerst ein kleines Filterchen und dann erst das eigentliche in den Trichter zu legen. Liegt das Filter dicht und ohne Falten an, so erfolgt die Filtration wesentlich (nach Piccard 10 bis 12 Mal) schneller als ohne Anwendung der gebogenen Röhre.

Fig. 68.



Fig. 69.



Die Saugvorrichtungen machen es möglich, unter Umständen von den Papierfiltern ganz abzusehen und das Filtriren durch Asbest oder Glaspulver zu bewirken; namentlich wenn Niederschläge bei einer bestimmten Temperatur getrocknet und dann gewogen werden sollen, thun solche Filtrireinrichtungen oft nützliche Dienste.

Fig. 68 stellt ein Filtrirröhrchen dar, wie ich es zum Wägen kleiner Mengen von Schwefelantimon empfohlen habe***). Es enthält bei *a* langfaserigen Asbest. Nachdem man das Röhrchen zugerichtet, wäscht man den Asbest zunächst mit Wasser aus, um lose feine Theilchen desselben wegzuspülen, dann befestigt man es wagerecht und saugt bei *b*, zuletzt unter geeigneter Erhitzung, um Asbest und Röhrchen vollständig zu trocknen.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 359. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 47. — ***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 154.

Nachdem es gewogen, befestigt man *b* in dem Stopfen des Filtrirkolbens, setzt bei *c* ein Trichterchen auf, saugt gelinde und giesst die zu filtrirende Flüssigkeit vorsichtig ein.

Fig. 69 (a. v. S.) stellt ein zu gleichem Zwecke von W. Gibbs und Taylor*) empfohlenes Glas- oder Sandfilter dar. Die Röhre enthält bei *a* von unten nach oben erst Glasbröckchen, dann gröberes, endlich feines Pulver.

§. 48.

γ. Fällung mit darauf folgender Decantation und Filtration.

Hat man mit Niederschlägen zu thun, welche sich vermöge ihrer gelatinösen Beschaffenheit oder weil ihnen mitgerissene Salze fest anhaften, auf dem Filter nicht vollständig oder nur mit Mühe würden auswaschen lassen, so lässt man den Niederschlag sich so gut als möglich absetzen, giesst die fast klare Flüssigkeit durch das Filter, rührt den Niederschlag mit der zum Auswaschen bestimmten Flüssigkeit auf, erhitzt damit wohl auch in geeigneten Fällen zum Sieden, lässt wieder absitzen und wiederholt dies, bis der Niederschlag fast ganz ausgewaschen ist. Man bringt ihn jetzt erst aufs Filter und vollendet das Auswaschen mit der Spritzflasche (vergl. §. 46). Diese Methode verdient bei Niederschlägen, welche in der zum Auswaschen dienenden Flüssigkeit nicht löslich sind, die beste Empfehlung; nur mit ihrer Hülfe lassen sich viele Niederschläge völlig auswaschen.

Will man einen durch Decantation ausgewaschenen Niederschlag nicht wägen, sondern denselben wieder lösen, so beendigt man das Auswaschen gänzlich durch Decantiren und bringt den Niederschlag gar nicht aufs Filter. Beim Lösen des Niederschlages tröpfelt man alsdann das Lösungsmittel auf das Filter und lässt es durch dieses hindurch in das den Hauptniederschlag enthaltende Gefäss fliessen.

Kann man nun auch das Ende des Auswaschens dadurch in der Regel leicht erkennen, dass man eine Probe des Waschwassers auf eine der Substanzen prüft, welche in der auszuwaschenden Lösung anfangs enthalten war (z. B. auf Salzsäure mit Silberlösung), so ist doch dies Verfahren nicht immer anwendbar. Man befolgt in solchen Fällen oder auch überhaupt beim Decantiren zweckmässig das von Bunsen angewandte Verfahren, welches darin besteht; dass man das Auswaschen bis zur 10000fachen Verdünnung der nach dem ersten Abgiessen in dem Becherglase zurückgebliebenen Flüssigkeit fortsetzt. Die 10000fache Verdünnung aber erreicht man in der Weise, dass man auf einem Papierstreifen die Höhe vom Boden des Glases bis zum Niveau der Flüssigkeit misst, welche nach dem ersten Abgiessen mit dem Niederschlage zurück-

*) Sillim. americ. Journ. [II] 44. 215, Zeitschr. f. analyt. Ch. 7. 84.

geblieben ist. Alsdann giesst man das cylindrische Becherglas mit Wasser (wo es angeht, siedend heissem) voll, misst die ganze Höhe der Flüssigkeit und theilt diese Länge durch die zuerst gefundene. So oftmal man aufgiesst, so oft nimmt man die gleiche Procedur vor und multiplicirt jedesmal den Quotienten mit der zuvor erhaltenen Zahl, bis die 10000 erreicht sind.

§. 49.

Weitere Behandlung der Niederschläge.

Ehe man nun zum Wägen der Niederschläge übergehen kann, hat man *als letzte* Bedingung noch die zu erfüllen, sie in eine ihrer Zusammensetzung nach völlig bekannte Form überzuführen. Es geschieht dies entweder durch Glühen oder durch Trocknen. Das letztere ist umständlicher und gibt leicht weniger genaue Resultate, als das erstere; daher man es in der Regel nur bei Niederschlägen anwendet, die ohne vollständige oder theilweise Verflüchtigung nicht geglüht werden können, oder deren Glührückstände keine stets gleiche Zusammensetzung haben, — so bestimmt man z. B. Schwefelquecksilber, Schwefelarsen und manche andere Schwefelmetalle durch Trocknen, ferner Cyansilber, Kaliumplatinchlorid etc. Ist zwischen Trocknen und Glühen der Niederschläge die Wahl gestattet, wie z. B. bei schwefelsaurem Baryt, schwefelsaurem Bleioxyd und vielen anderen Verbindungen, so zieht man das letztere dem ersteren fast immer vor.

§. 50.

aa. Trocknen der Niederschläge.

Wenn ein Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet worden ist, so hängen kleine Theile desselben dem Papiere so fest an, dass sie nicht vollständig von demselben entfernt werden können. Das Wägen getrockneter Niederschläge setzt demnach bei allen genaueren Bestimmungen ein Mittrocknen und Mitwägen der Filter voraus. Man bediente sich früher häufig zum Aufsammeln zu trocknender Niederschläge zweier gleich grosser, in einander liegender Filter, nahm nach dem Trocknen das äussere weg und legte es als Gegengewicht des den Niederschlag enthaltenden auf die andere Wagschale. Man ging dabei von der Voraussetzung aus, gleich grosse Filter seien gleich schwer. Diese Annahme darf jedoch bei genauen Analysen nicht gestattet werden, denn jeder Versuch zeigt, dass zwei auf diese Art für gleich gerechnete Filter selbst bei geringem Durchmesser um 20, 30 oder mehr Milligramme differiren. — Zur Erlangung genauer Resultate muss dasselbe

Filter, in dem der Niederschlag gesammelt werden soll, vor dem Abfiltriren getrocknet und gewogen werden. Die Temperatur, bei der es getrocknet wird, muss jener gleich sein, welcher man später den Niederschlag aussetzen will. Eine weitere Bedingung ist die, dass das Papier des Filters keine Substanzen enthalten darf, welche von der zu filtrirenden Flüssigkeit gelöst werden würden.

Das Trocknen geschieht je nach der erforderlichen Temperatur im Wasser-, Luft- oder Oelbade, das Wägen immer in einem verschliessbaren Gefässe, meistens zwischen zwei durch eine Klammer zusammengepressten Uhrgläsern (Fig. 70), in zwei in einander geschobenen, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen (Fig. 71) oder auch wohl in einem Platintiegel. Ist das Filter dem Anscheine nach trocken, so bringt man es zwischen die erwärmten Uhrgläser, in die Glasröhrchen oder den erwärmten Tiegel, lässt unter einer Glocke neben Schwefelsäure erkalten, wägt, setzt die wieder geöffneten Uhrgläser, Röhrchen oder den Tiegel mit dem Filter nochmals eine Zeit lang der Trockenhitze aus und wägt nach dem Erkalten aufs Neue.

Fig. 70.

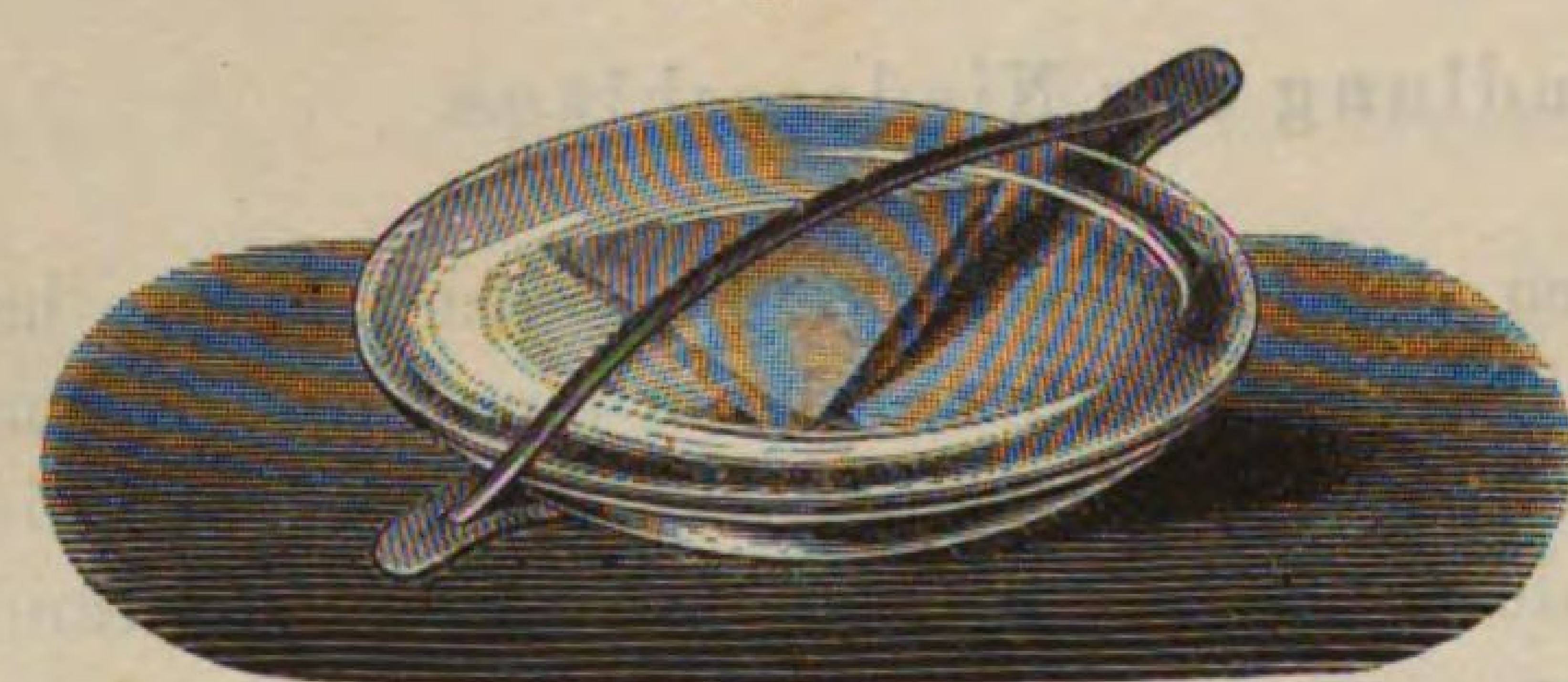
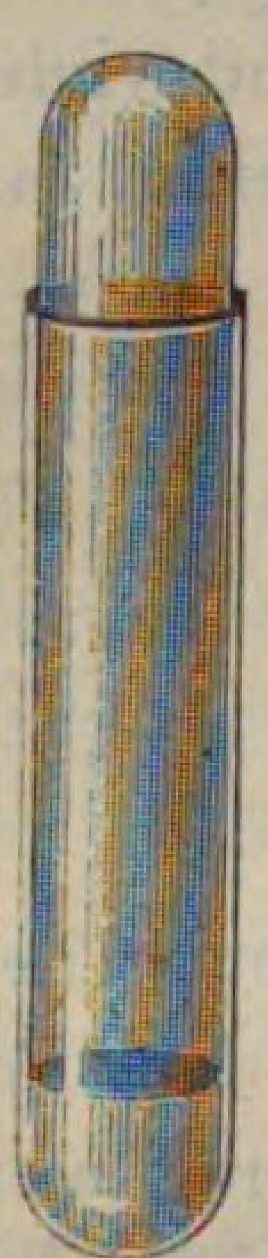


Fig. 71.



Ist das Gewicht constant geblieben, so ist das Trocknen des Filters beendigt. Man hat sich nichts weiter zu notiren, als das Gewicht der durch die Klammer gehaltenen Uhrgläser, der Glasröhrchen oder des Tiegels und des trockenen Filters zusammen.

Nach dem Auswaschen des Niederschlages und nachdem das Waschwasser möglichst abgetropft ist, nimmt man das Filter mit dem Niederschlage vom Trichter, legt es zusammengefaltet auf Fliesspapier, lässt es vor Staub geschützt an einem mässig warmen Orte trocken werden, bringt es zuletzt in eins der anfangs mitgewogenen Uhrgläser, in das engere der beiden Glasröhrchen oder den nicht bedeckten Platintiegel und trocknet es bei der geeigneten Temperatur im Wasser-, Luft- oder Oelbade vollends. Hält man das Trocknen für beendigt, so legt man das zweite Uhrglas auf, oder schiebt das das Filter enthaltende engere Glasröhrchen in das weitere oder bedeckt den Platintiegel mit seinem Deckel, schiebt bei Anwendung von Uhrgläsern die Klammer darüber, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Man setzt alsdann das Filter mit dem Niederschlage aufs Neue der zum Trocknen bestimmten Temperatur aus und beendigt den Versuch erst, wenn die beiden Wägungen ganz genau, oder bis auf wenige Decimilligramme übereinstimmen. — Zieht man von dem gefundenen Gesammtgewichte (Gefäss und Filter + Nieder-

schlag) das oben notirte (Gefäss und Filter — Niederschlag) ab, so bleibt das des getrockneten Niederschlages.

Füllt der Niederschlag das Filter ziemlich an, hält er viel Wasser zurück, oder ist das Papier sehr dünn, so dass man das Abnehmen des Filters vom Trichter nicht ohne Gefahr, ersteres zu zerreissen, bewerkstelligen kann, so lässt man es in dem Trichter fast trocken werden, indem man denselben, mit Fliesspapier zugedreht, in einem zerbrochenen Becherglase (Fig. 72) oder dergleichen auf den Dampfapparat, das Sandbad, den Ofen oder eine erhitzte Eisenplatte stellt. Sehr gut dienen zu diesem Zwecke unten und oben offene Kegel von Steingut oder auch von Weissblech. Die kleineren lasse ich 10 Cm., die grösseren 12 Cm. hoch anfertigen. Der untere Durchmesser beträgt 7 bis 8, der obere 4 bis 6 Cm. (Fig. 73).

Fig. 72.



Fig. 73.



§. 51.

bb. Glühen der Niederschläge.

Es war in früheren Zeiten üblich, Niederschläge, deren Gewicht man nach dem Glühen bestimmen wollte, mit dem Filter zu trocknen, alsdann in einen Tiegel zu schütten, das Filter rein abzuschaben und den so von letzterem getrennten Niederschlag zu glühen. Man gab auf diese Weise die, trotz des Abschabens, am Papier immer noch haftenden Theilchen verloren. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man genauere Resultate erhält, wenn man das Filter beim Glühen des Niederschlages verbrennen lässt und das Gewicht der Filterasche in Rechnung bringt.

Wenn man, dem in §. 45 $\alpha\alpha$. gegebenen Rathe folgend, immer Filter von derselben Grösse verwendet, so hat man, so lange man dasselbe Papier benutzt, nur einmal nothwendig, die Quantität der Asche für jede Filtergrösse zu bestimmen, doch müssen gesonderte Bestimmungen vorgenommen werden für die gewöhnlichen Filter und für die mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenen. Durchschnittlich hinterlässt so ausgewaschenes Papier halb so viel Asche als nicht ausgewaschenes. Man nimmt zu dem Behufe 10 Filter (oder ein gleiches Gewicht von Abfällen desselben Papiers) und lässt sie in einem schief zu stellenden Platintiegel oder in einer Platinschale verbrennen, glüht, bis jede Spur Kohle verbrannt

ist, bestimmt die Menge der Asche und findet so, indem man das erhaltene Gewicht mit 10 dividirt, die Aschenquantität, welche ein Filter durchschnittlich hinterlässt, mit hinreichender Genauigkeit.

Bei dem Glühen der Niederschläge selbst hat man folgende Punkte besonders zu beachten:

1) dass in keiner Weise ein Verlust entsteht;
2) dass die geglühten Niederschläge wirklich die Körper sind, als welche man sie in Rechnung bringt;
3) dass die Filter vollständig verbrennen;
4) dass die Tiegel nicht angegriffen werden.

Je nach den sogleich näher zu bezeichnenden Umständen wählt man nun in der Regel eine der beiden folgenden Methoden, die ich unter den verschiedenen in Vorschlag gekommenen für die einfachsten und besten halte. — Gleichgültig übrigens, welche man anwendet, dem Glühen muss meist ein vollständiges Trocknen der Niederschläge vorausgehen; denn glüht man sie feucht, so entsteht, namentlich bei denen, die im trockenen Zustande sehr leicht und locker sind, wie z. B. Kieselsäure, dadurch Verlust, dass die stürmisch entweichenden Wasserdämpfe kleine Theilchen des Niederschlages mitreissen. Auch bei solchen ist ein recht vollständiges Austrocknen unerlässlich, welche, wie z. B. Eisenoxydhydrat, harte Stückchen bilden; sie werden, wenn sie innen noch feucht sind, beim Glühen öfters mit Heftigkeit umhergeworfen. — Zum Behufe solchen Trocknens lässt man das Filter am besten im Trichter und vollführt es, wie Fig. 72 und 73 zeigt, auf einem Sandbade, Wasserbade, Stubenofen oder dergleichen. — Diese Regeln können unter Umständen Ausnahmen erleiden, namentlich hat Bunsen*) darauf aufmerksam gemacht, dass man die mit Hülfe der Wasserluftpumpe, überhaupt bei genügender Aspiration, abfiltrirten, ausgewaschenen und genügend abgesogenen Filter, wenn das Glühen des Niederschlages mit dem Filter überhaupt zulässig ist, auch ohne Weiteres glühen kann. Nur muss man dabei das Verfahren einhalten, welches in §. 52 beschrieben werden wird.

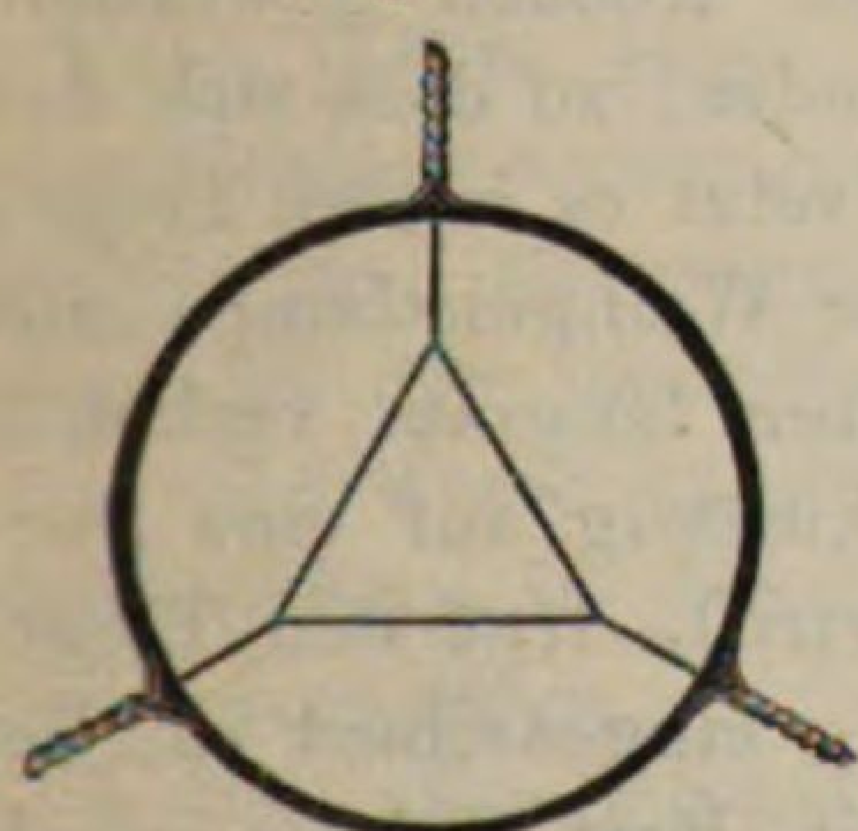
Was Grad und Dauer des Glühens betrifft, so hängen diese von der Beschaffenheit der Niederschläge ab, und würde man deren Eigenschaften und Verhalten in der Glühhitze nicht kennen oder nicht berücksichtigen, so müssten durch zu viel oder zu wenig, durch zu kurz oder zu lang, erhebliche Fehler entstehen. In der Regel ist ein mässiges und etwa 5 Minuten fortgesetztes Glühen ausreichend und entsprechend, doch erleidet die Regel mancherlei Ausnahmen, die unten bei den einzelnen Fällen besprochen werden sollen.

Ist zwischen Porzellan- und Platintiegel die Wahl gestattet, so greift man immer nach letzterem, weil er bei gleichem Inhalte von geringerem Gewicht, unzerbrechlich und leichter zum Glühen zu bringen ist. Man wähle dabei keinen zu kleinen Tiegel, weil bei Anwendung eines solchen

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 148. 285. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 186.

weit leichter Verlust entsteht. In den meisten Fällen hat ein Tiegel von etwa 4 Cm. Höhe und 3,5 Cm. Durchmesser gerade die rechte Grösse. — Dass der Tiegel vollkommen rein sein müsse, innen wie aussen, versteht sich von selbst. Man gewöhne sich daran, die Platintiegel nach jedesmaligem Gebrauche zu reinigen und zu poliren. Es geschieht dies nach dem Vorschlage von Berzelius, den Erdmann neuerdings wiederholt hat und den ich sehr bewährt gefunden habe, durch Abreiben mit nassem Seesand, dessen Körner alle rund sind und nicht ritzen. In wenigen Minuten ist der Zweck erreicht. Man hat dann die Freude, die Tiegel immer ganz blank zu haben und den Gewinn, dass sie weit länger halten. Das Abreiben geschieht mit dem Finger. Diese Art der Reinigung ist um so nothwendiger, wenn man über Gaslampen glüht, da in der starken Hitze derselben die Tiegel sich bald mit einem grauen Häutchen überziehen, welches durch eine oberflächliche Auflockerung des Gefüges des Platins bedingt ist und sich durch Reiben mit Seesand leicht beseitigen lässt. Eine nennenswerthe Gewichtsabnahme des Tiegels findet hierbei nicht statt (Erdmann*). — Bekommen die Platintiegel Flecken, die ohne zu grosse Abnutzung mit Sand nicht wegzubringen sind, so schmelzt man im Tiegel etwas saures schwefelsaures Kali, schwenkt das Flüssige an den Wänden umher und kocht zuletzt den Tiegel nach dem Erkalten mit Wasser aus. Ist er aussen stark beschmutzt, so stellt man ihn entweder in einen grösseren, füllt den Zwischenraum mit saurem schwefelsaurem Kali aus und erhitzt zum Schmelzen, oder man legt ihn auf ein Platindreieck, erhitzt zum Glühen und bestreut ihn mit gepulvertem saurem schwefelsaurem Kali. Statt des sauren schwefelsauren Kalis kann man auch Borax anwenden. — Nie vergesse man zuletzt den Tiegel wieder mit Seesand zu poliren.

Fig. 74.



Ist der Tiegel rein, so stellt man ihn auf ein gleichfalls reines Dreieck von Platindraht (Fig. 74), glüht, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Es ist dies zwar nicht unerlässlich nöthig, aber gut, auf dass das Wägen des leeren und gefüllten Tiegels unter möglichst gleichen Umständen geschehe. — Man kann den leeren Tiegel allerdings auch nach dem Glühen des Niederschlags wägen, doch ist das Wägen vorher meistens vorzuziehen. Nur in dem Falle ist ein Wägen des Tiegels nach dem Glühen des Niederschlages erforderlich, wenn die Natur des letzteren ein längeres Glühen über dem Gasgebläse erforderte, denn die Erfahrung lehrt, dass hierbei das Gewicht der Platintiegel öfter etwas abnimmt**). — In Ermangelung eines Dreiecks von Platindraht kann man auch ein solches von

*) Journ. f. prakt. Chem. 79. 117. — **) Nach Wittstein nehmen die Platintiegel beim Glühen nur dann ab, wenn das Platin noch geringe Mengen von Osmium enthält (Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 98). — Stolba schreibt den Gewichts-

Eisendraht nehmen, doch muss man dann die Theile des Eisendrahtes, welche mit der Wand des Platintiegels beim Einsetzen desselben in Berührung kommen würden, mit dünnem Platindraht umwickeln oder mit dünnem Platinblech überziehen. Der Platinblechüberzug lässt sich auch durch eingeschobene Stückchen des Rohres einer Thontabackspfeife ersetzen.

Das Glühen bewerkstelligt man mit Hülfe einer Gaslampe, einer Berzelius'schen Weingeistlampe, oder auch wohl, sofern eine solche zu Gebote steht, in einer zum Glühen erhitzten Muffel. — Bedient man sich der Bunsen'schen Gaslampe, so bringt man zuvor den dazu gehörenden durchbohrten Porzellanteller auf den zu seiner Stütze bestimmten aus 6 Radien bestehenden Träger (s. Fig. 46). — Beim Glühen über Lampen hat man stets zu beachten, dass sich reducirbare Oxyde auch im bedeckten Tiegel reduciren können, wenn sie mit unverbrannten Kohlenwasserstoffen in Berührung kommen. Dieser Uebelstand tritt besonders leicht bei Gaslampen ein. Man vermeidet ihn, wenn man die Flamme nicht grösser macht als nöthig, wenn man eine Lampe mit Schornstein anwendet, wenn man den Tiegel in den oberen Theil der Flamme hängt und wenn man ihn bei schiefer Stellung vorzugsweise von hinten erhitzt.

Wir gehen nun zur Beschreibung der speciellen Methoden über.

§. 52.

Erste Methode (Glühen des Niederschlages mit dem Filter).

Man kann dieselbe anwenden, sofern durch Einwirkung der Kohle des Filters auf den Niederschlag eine Reduction desselben nicht zu befürchten ist und führt sie in der Regel also aus:

Nachdem das Filter im Trichter vollkommen trocken geworden, biegt man die Wände desselben oben gegen einander, so dass sich der Niederschlag wie in einem kleinen Beutel befindet, setzt es in den Tiegel, bedeckt denselben und erhitzt über der Gas- oder Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge ganz gelinde, so dass das Filter langsam verkohlt, nimmt nun den Deckel weg (der inzwischen zweckmässig auf eine Porzellanschale oder in einen Porzellantiegel gelegt wird), legt den Tiegel schief und erhitzt stärker, bis das Filter vollständig eingeäschert ist, bedeckt wieder, glüht, sofern nöthig, noch einige Zeit, lässt so weit erkalten, dass der Tiegel zwar noch heiss, aber nicht mehr glühend ist, bringt ihn mittelst einer geeigneten Zange von Messing *) oder blankem Eisen (Fig. 75 und 76) unter den Exsiccator, lässt erkalten und bringt dann auf die Wage.

Verbrennt die Filterkohle schwierig, so hilft man sich, indem man mit einem glatten etwas dicken Platindraht die nicht verbrannten Theil-

verlust der Bildung und Fortführung von Kohlenstoffplatin zu. Je rauher die Oberfläche, um so grösser ist nach ihm die Abnahme (Polyt. Journ. 198. 177).

*) Umfasst man den noch glühenden Tiegel mit der Messingzange, so erhält er leicht schwarze Ringe.

chen dahin bringt, wo sie der Einwirkung der Hitze und der Luft am besten ausgesetzt sind. — Zur Mehrung des Luftstromes legt man auch

Fig. 75.



Fig. 76.



Fig. 77.



wohl den Deckel in der Art an den Tiegel, wie es die Fig. 77 zeigt. — Sollten sich Kohletheilchen dem Verbrennen allzu hartnäckig widersetzen, so glüht man den Tiegel kurze Zeit über dem Gasgebläse oder man legt auch wohl ein Stückchen geschmolzenes, trockenes, salpetersaures Ammon in den Tiegel und erhitzt bei aufgelegtem Deckel anfangs gelinde, allmählich stark, doch darf diese letztere Verfahrungsweise nicht als Regel gelten, indem dabei leichter Verlust entstehen kann. — Lässt sich der Niederschlag seiner Hauptmasse nach leicht von dem Filter trennen, so ändert man das angegebene Verfahren zuweilen zweckmässig in der Art ab, dass man denselben in den Tiegel schüttet, dann das Filter sammt den noch daran hängenden Theilchen locker zusammenfaltet, es über den Niederschlag in den Tiegel bringt, im Uebrigen aber so verfährt, wie oben angegeben.

Wie oben erwähnt, kann man nach Bunsen's neuen Versuchen *) stark abgesogene und sonach schon ziemlich wasserarme Niederschläge auch ohne Weiteres glühen, natürlich nur dann, wenn eine Reduction der Substanz durch die Filterkohle nicht zu befürchten ist. Man verfährt alsdann also: die nicht mit dem Niederschlage in Berührung gekommene Hälfte des Filters wickelt man um den in der anderen Hälfte befindlichen Niederschlag in der Art fest herum, dass der Niederschlag von einer vier- bis sechsfachen Lage reinen Papiers umgeben ist. Man bringt denselben

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 148. 285, — auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 186. Für Thonerde hatte Al. Mitscherlich das Glühen des feuchten Niederschlages schon früher empfohlen (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 67).

alsdann in den schräg über der Lampe liegenden Tiegel, drückt ihn mit dem Finger etwas an die Tiegelfläche an, lehnt den Deckel an (Fig. 77) und beginnt die Erhitzung da, wo der Deckel den Rand des offenen Tiegels berührt. Die Flamme ist so zu reguliren, dass die Verkohlung des Filters ruhig, ohne Flamme und namhafte Rauchbildung vor sich geht. Schreitet die Verkohlung nur noch langsam oder gar nicht mehr fort, so rückt man die Flamme ein wenig nach dem Boden des Tiegels hin. Ist der Niederschlag nach einiger Zeit nur noch von einer Kohlenhülle umgeben, welche genau die Gestalt des zusammengewickelten Filters, nur in verkleinertem Maassstabe, zeigt, so bringt man den ganzen vom Niederschlage eingenommenen Theil des offenen Tiegels zum starken Glühen, bis auch die Kohlenhülle verbrannt und in eine weisse Aschenhülle verwandelt ist. Sollte die Asche an einzelnen Stellen noch eine dunkle Färbung zeigen, so glüht man kurze Zeit über dem Gasgebläse.

§. 53.

Zweite Methode (gesondertes Glühen des Niederschlages und des Filters).

Man wendet dieselbe an, wenn man durch Einwirkung der Filterkohle auf den Niederschlag Reduction zu befürchten hat; auch wenn man den geglühten Niederschlag zu weiterer Untersuchung verwenden will, sofern dabei die Filterasche stören würde. Sie kann auch in allen Fällen statt der ersten Methode gewählt werden, wenn sich der Niederschlag bequem vom Filter bringen lässt.

Man stellt den zur Aufnahme des Niederschlages bestimmten Tiegel auf einen Bogen Glanzpapier, nimmt das völlig trockene, den Niederschlag enthaltende Filter aus dem Trichter, drückt es über dem Bogen Papier gelinde zusammen, so dass sich der Niederschlag von dem Filter löst, und schüttet alsdann den Inhalt in den Tiegel. Die noch am Papiere haftenden Theile des Niederschlages löst man durch weiteres Drücken oder gelindes Aneinanderreiben des zusammengefalteten Filters so viel wie möglich ab und bringt sie gleichfalls in den Tiegel. Das Filter schneidet man alsdann mittelst einer reinen Scheere über dem Bogen Papier in 8 oder 10 Stückchen, erhitzt den Deckel des Tiegels über der Lampe zum Glühen und lässt eins der Filterstücke nach dem anderen darauf verbrennen, indem man sie mit einer Pincette darauf legt, zuletzt gibt man so lange Glühhitze, bis die letzte Spur Kohle verbrannt ist. — Ist der Tiegeldeckel gross und das Filter klein, so unterlässt man das Zerschneiden des letzteren, faltet es nur zusammen und verbrennt es so auf dem Deckel. Man stellt denselben alsdann auf einen Porzellantiegel und deckt ein Becherglas darüber. Schliesslich glüht man den im Tiegel enthaltenen Niederschlag (nöthigenfalls unter Auflegen eines anderen Deckels) legt gegen Ende des Glühens den die Filterasche enthaltenden

Deckel auf, bringt nach einigem Erkalten unter den Exsiccator und wägt nach völligem Abkühlen.

Bei Niederschlägen, welche in dem Waschwasser nicht völlig unlöslich sind, wie z. B. die basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia, in welchen Fällen demnach das Filter von einer, wenn auch überaus verdünnten, Salzlösung durchdrungen ist, gelingt ein ganz vollständiges Einäschern oft erst nach langer Zeit. Man kann es beschleunigen, wenn man mittelst eines glatten Platindrahtes oder eines dünnen Platinspatels die noch kohligen Theile durch gelindes Aufdrücken mit dem glühenden Deckel in innige Berührung bringt. Ein gewisses Maass von Geduld ist übrigens zu dieser Operation immer erforderlich.

Bei Niederschlägen, welche, wenn sie reducirt werden, keine mit Platin sich verbindenden Körper liefern, kann man auch das folgende, von Bunsen herrührende Verfahren zur Einäscherung der Filter benutzen: Man legt das von dem Niederschlag möglichst befreite Filter offen auf einen Bogen Glanzpapier, faltet es so, dass in der Mitte ein viereckiges Kästchen entsteht, welches von den umgeschlagenen Theilen vollständig verschlossen wird, bringt in dieses etwa auf das Glanzpapier gefallene Stäubchen des Niederschlages mit Hülfe eines kleinen Federchens, schliesst das Kästchen wieder, rollt es zusammen und umwickelt es spiralförmig mit dem einen Ende eines längeren Platindrahtes. Man entzündet nun die kleine Rolle und hält sie während des Verbrennens so über den den Niederschlag enthaltenden, auf oder über einem Porzellanteller stehenden Platintiegel, dass etwa herabfallende Theilchen des Niederschlages oder der Filterasche in den Tiegel oder im äussersten Falle auf den Porzellanteller fallen. Das Verbrennen des Filters geht auf diese Art, und wenn man die kleine Rolle zeitweise wieder in oder an die Flamme hält, rasch und sicher von Statten. Ist es beendigt, so bedarf es nur eines geringen Anstosses, um die Asche sammt den darin hängenden Theilchen des Niederschlages in den Tiegel zu bringen. Man bedeckt denselben jetzt und beendet die Operation des Glühens wie in §. 52. Soll die Asche nicht zum Niederschlage kommen, so lässt man sie nicht in den Tiegel, sondern in die schalenförmige Vertiefung seines Deckels fallen. In diesem Falle glüht man aber den den Haupttheil des Niederschlages enthaltenden Tiegel besser zuerst. Würde man diese Methode der Filterverbrennung bei Niederschlägen, wie Chlorsilber, kohlensaures Bleioxyd etc., anwenden, so erlitte man Verlust, denn in dem Falle entsteht etwas metallisches Silber oder Blei, welche sich mit dem Platin des Drahtes legiren und für die Analyse verloren gehen.

Das Verbrennen der Filter, mag es auf die eine oder andere Weise bewerkstelligt werden, muss immer an einem vor Luftzug geschützten Orte vorgenommen werden.

Ist ein zu wägender Niederschlag von der Art, dass sich seine Eigenschaften, z. B. seine Löslichkeit, durch Glühen wesentlich ändern, und soll der Niederschlag nach dem Wägen theilweise noch im ungeglühten

Zustande verwendet werden, so kann man Trocknen und Glühen in folgender Weise verbinden. Man sammelt den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten Filter, trocknet ihn bei 100° und wägt (§. 50). Man schüttet alsdann einen beliebigen Theil des Niederschlages in einen gewogenen Tiegel, bestimmt erst seine Quantität, dann seine Gewichtsabnahme beim Glühen und berechnet dieselbe dann auf den ganzen Niederschlag.

§. 54.

5. Die Maassanalyse.

Das Princip der Maassanalyse ist bereits in der Einleitung auf Seite 2 besprochen worden. Wir haben dort gesehen, wie man mit Hülfe einer Lösung von übermangansaurem Kali den Gehalt einer Flüssigkeit an Eisenoxydul finden kann, wenn man zuvor den Wirkungswerth jener dadurch festgestellt hat, dass man sie auf eine bekannte Menge Eisenoxydul bis zur Oxydation desselben hat wirken lassen.

Fassen wir, um die Sache möglichst anschaulich zu machen, hier noch einige andere Beispiele ins Auge.

Gesetzt, man hat sich eine Kochsalzlösung von der Concentration bereitet, dass man mit 100 Cubikcentimeter genau 1 Grm. Silber aus seiner Lösung in Salpetersäure als Chlorsilber ausfällen kann, so ist man im Stande, mit Hülfe derselben, unbekannte Silberverbindungen auf ihren Silbergehalt zu prüfen. — Wägt man z. B. 1 Grm. einer Legirung ab, welche aus Silber und Kupfer besteht und deren Silbergehalt unbekannt ist, löst vorsichtig in Salpetersäure und tröpfelt von der obigen Chlornatriumlösung genau so lange zu, bis alles Silber ausgefällt ist, bis also ein weiterer Tropfen keinen Niederschlag mehr bewirkt, so erfährt man die Menge des Silbers einfach dadurch, dass man die Quantität der verbrauchten Chlornatriumlösung bestimmt. Hätte man z. B. 80 CC. gebraucht, so wäre der Silbergehalt der Legirung gleich 80 Proc.; denn da 100 CC. Chlornatriumlösung 1 Grm. reines Silber, d. h. 100procentiges ausfällen, so entspricht je ein CC. Chlornatriumlösung einem Procent Silber.

Jod und Schwefelwasserstoff können bekanntlich nicht neben einander bestehen, sie zerlegen sich sofort in Schwefel und Jodwasserstoff ($J + SH = JH + S$). Jodwasserstoff ist ohne Wirkung auf Stärkekleister, während die kleinste Spur freien Jods denselben blau färbt.

Bereitet man sich nun eine durch Jodkalium vermittelte Lösung von Jod, welche in 100 CC. 0,7462 Grm. Jod enthält, so kann man mit einer solchen genau 0,1 Grm. Schwefelwasserstoff zersetzen, denn

$$17 : 126{,}85 = 0{,}1 : 0{,}7462.$$

Denken wir uns jetzt eine Flüssigkeit von unbekanntem Schwefelwasserstoffgehalt; wir versetzen dieselbe mit ein wenig Stärkekleister und tröpfeln von der beschriebenen Jodlösung zu, so wird anfangs keine blei-

bende Färbung eintreten, so lange nämlich Jod und Schwefelwasserstoff sich noch gegenseitig zersetzen, plötzlich aber wird die Flüssigkeit blau werden von gebildetem Jodamylum. Wir wissen jetzt, dass aller Schwefelwasserstoff zersetzt ist, und finden dessen Menge leicht aus der Quantität der verbrauchten Jodlösung; denn da 100 CC. 0,10 Grm. Schwefelwasserstoff entsprechen, so entsprechen 50, welche beispielsweise verbraucht sein sollen, 0,05 Schwefelwasserstoff.

Eine Flüssigkeit, deren Gehalt oder Wirkungswerth man kennt, heisst eine titrirte*) Flüssigkeit, und analytische Methoden, die auf Anwendung solcher beruhen, heissen daher auch Titrirmethoden.

Die Darstellung titrirter Flüssigkeiten kann auf zweierlei Art bewerkstelligt werden, und zwar

a) dadurch, dass man eine gewisse Menge einer Substanz abwägt und sie zu einem bestimmten Volumen löst, — oder

b) dadurch, dass man zuerst eine Lösung von beliebiger, aber doch dem Zwecke überhaupt entsprechender Concentration darstellt und ihren Wirkungswerth ermittelt, indem man sie wiederholt auf abgewogene und somit bekannte Mengen des Körpers wirken lässt, zu dessen Bestimmung sie später verwandt werden soll.

Bei Bereitung titrirter Flüssigkeiten der ersten Art gibt man denselben ein für alle Mal einen bestimmten Gehalt und zwar in der Regel einen solchen, dass im Liter Flüssigkeit so viel Gramme der Substanz enthalten sind, dass die Zahl derselben der ihres Aequivalentes ($H = 1$) gleich ist. Bei Darstellung titrirter Flüssigkeiten der zweiten Art kann man dies zwar auch leicht thun, indem man, nach genauer Feststellung des Wirkungswerthes der noch etwas zu concentrirten Flüssigkeit, diese nun bis zum gewünschten Grade verdünnt; es geschieht aber in der Regel nur dann, wenn die titrirten Flüssigkeiten für technische Analysen bestimmt sind, bei denen man gern jede Rechnung vermeidet. — Flüssigkeiten, welche im Liter 1 Aequivalent einer Substanz, ausgedrückt in Grammen, enthalten, heissen Normallösungen, — solche, welche $^1/_{10}$ Aeq. enthalten, Zehntel-Normallösungen.

Die Feststellung des Titres einer zur Maassanalyse bestimmten Flüssigkeit ist, wie leicht ersichtlich, eine äusserst wichtige Operation, denn ist der Gehalt oder der Wirkungswerth falsch bestimmt, so werden auch alle Analysen falsch, die mit der Flüssigkeit ausgeführt werden. — Für wissenschaftliche und genaue Untersuchungen sollte daher auch, wenn es möglich ist, jede nach der ersten Art dargestellte oder nach Feststellung des Gehaltes oder Wirkungswerthes durch Verdünnen veränderte Flüssigkeit nochmals dadurch controlirt werden, dass man sie auf genau abgewogene Mengen der Substanz wirken lässt, zu deren Bestimmung sie verwandt werden soll.

Ich habe im Vorhergehenden, so wie es bisher allgemein geschehen

*) Von Titre, Gehalt (bei Münzen).

ist, einen Unterschied zwischen Flüssigkeiten von bekanntem Gehalte und solchen von bekanntem Wirkungswerthe nicht gemacht. Nimmt man beide Begriffe als gleichbedeutend an, so geht man dabei von der Voraussetzung aus, dass eine Flüssigkeit eine ihrem Gehalte an gelöster Substanz genau entsprechende chemische Wirkung ausübe, dass also z. B. eine Chlornatriumlösung, welche 1 Aeq. Chlornatrium enthält, auch genau 1 Aeq. Silber als Chlorsilber ausfällt. Diese Voraussetzung ist aber sehr häufig nicht absolut richtig, wie z. B. in Betreff des eben erwähnten Fällungsprocesses in §. 115. b. 5. nachgewiesen werden wird. — Man erkennt, dass es in solchen Fällen nicht allein anzurathen, sondern geradezu nothwendig und geboten ist, den Wirkungswerth der Flüssigkeiten durch Versuche auch dann festzustellen, wenn man ihren Gehalt an wirkender Substanz vollkommen genau kennt, indem aus der Kenntniss des letzteren der Wirkungswerth zwar annähernd, aber nicht völlig genau abgeleitet werden kann.

Hält sich eine Probeflüssigkeit unverändert, so ist dies ein grosser Vorzug, weil man dadurch nicht genöthigt ist, ihren Wirkungswerth vor jeder Analyse aufs Neue festzustellen.

Die augenfällige Erscheinung, an welcher man die Vollendung des bei der Maassanalyse erstrebten Zweckes erkennt, heisst man die End-reaction. Sie besteht bald in *Farbenveränderung*, wie bei der Einwirkung der Lösung des übermangansauren Kalis auf eine angesäuerte Eisenoxydullösung, oder der von Jod auf mit Stärkekleister vermischte Schwefelwasserstofflösung, — bald darin, dass durch weiteren Zusatz der titrirten Flüssigkeit *kein Niederschlag* mehr entsteht, wie bei der Ausfällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch eine titrirte Kochsalzlösung, — bald darin, dass eben *ein Niederschlag* zu entstehen anfängt, wie beim Zusatz von titrirter Silberlösung zu mit Alkali vermischter Blausäurelösung, — bald in *veränderter Einwirkung der geprüften Flüssigkeit auf ein besonderes Reagens*, wie wenn man eine Lösung von arsenigsaurem Natron zu Chlorkalklösung tröpfelt, bis diese ein mit Jodkalium und Stärkekleister getränktes Papier nicht mehr bläut u. s. w.

Je empfindlicher eine Endreaction, und je leichter, sicherer und rascher sie eintritt, um so besser eignet sie sich zur Begründung einer maassanalytischen Methode. — Zuweilen stellt man, um die Endreaction recht genau treffen zu können, ausser der eigentlichen Probeflüssigkeit noch eine zehnmal verdünntere dar und bedient sich derselben, um die durch jene fast vollendete Wirkung gänzlich zu beendigen.

Eine gute Endreaction allein genügt aber nicht, um darauf eine gute maassanalytische Methode zu begründen; die erste Bedingung hierzu ist vielmehr die, dass die Zersetzung, auf deren Vollführung die Analyse beruht, sich — wenigstens unter gewissen bekannten Umständen — vollkommen gleich bleibt. Ist dies nicht der Fall, ändert sich die Einwirkung bei veränderter Concentration, bei etwas mehr oder weniger freier Säure, bei rascherem oder langsamerem Einwirken der titrirten Flüssig-

keit, — hat ein Niederschlag anfangs eine andere Zusammensetzung, als in der Mitte oder am Ende der Operation, so ist die Grundlage eine trügerische und falsche.

Als die Maassanalyse anfing ihren neuen Aufschwung zu nehmen, glaubten Manche, auf jede Endreaction hin und ohne genaues Studium der vor sich gehenden Zersetzung, neue maassanalytische Methoden basiren zu können, und es hatte dies in der That etwas recht Verlockendes. — Es entstand so ein überreiches Material von in Vorschlag gekommenen Titrirmethoden. Dasselbe ist mittlerweile vielfach, namentlich auch von Fr. Mohr *), gesichtet worden, und es soll im speciellen Theile des Buches auch meine Aufgabe sein, die wirklich guten Methoden von den unbrauchbaren zu scheiden.

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 3te Aufl.

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

§. 55.

Hinsichtlich dessen, was von den Reagentien im Allgemeinen zu sagen ist, verweise ich auf das in meiner „Anleitung zur qualitativen Analyse" dem gleichnamigen Abschnitte Vorausgeschickte. Hier sollen nur die zur Gewichtsbestimmung oder Trennung der Körper hauptsächlich in Anwendung kommenden chemischen Substanzen mit Angabe ihrer Darstellung und Prüfung, sowie mit Hervorhebung der wichtigsten Zwecke, zu denen sie dienen, aufgeführt werden. — Da die meisten derselben auch bei der qualitativen Analyse in Anwendung kommen und demnach in Bezug auf die angeführten Punkte bereits abgehandelt sind, so genügt es bei sehr vielen derselben, nur die Namen zu nennen.

Wir betrachten die zur quantitativen Analyse dienenden Reagentien unter folgenden Rubriken:

A. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf nassem Wege.
B. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf trockenem Wege.
C. Reagentien zur Maassanalyse.
D. Reagentien zur Elementaranalyse organischer Körper.

Die Bereitung der bei Maassanalysen erforderlichen Probeflüssigkeiten, der nur in ganz besonderen Fällen zur Anwendung kommenden Reagentien, sowie der bei Gasanalysen anzuwendenden Absorptionskugeln wird erst da besprochen, wo von ihrer Anwendung die Rede ist.

A. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

§. 56.

1. Destillirtes Wasser (s. qual. An.).

Man sehe wohl darauf, dass es hinlänglich rein sei. — Aus Glasgefässen destillirtes Wasser ist zu manchen Zwecken, z. B. zur genauen

Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Substanzen, nicht anwendbar, da es beim Abdampfen in einer Platinschale ein wenig Rückstand hinterlässt (vergl. Vers. Nr. 5). Zu manchen Anwendungen muss das Wasser durch Auskochen von Luft und Kohlensäure befreit werden.

2. Alkohol (s. qual. An.).

Man bedarf sowohl absoluten Alkohols, als auch rectificirten wasserhaltigen Weingeistes von verschiedener Stärke.

3. Aether.

Man kann den gewöhnlichen officinellen Aether geradezu gebrauchen. — Er findet als Lösungsmittel höchst beschränkte Anwendung. Häufiger wird er dem Weingeist zugemischt, um dessen Auflösungsfähigkeit für gewisse Körper (z. B. Platinsalmiak) zu vermindern.

4. Schwefelkohlenstoff.

Man bezieht denselben käuflich und reinigt ihn nöthigenfalls durch Schütteln mit metallischem Quecksilber, wodurch der unangenehme Geruch des ungereinigten Schwefelkohlenstoffs beseitigt wird, und Rectification aus dem Wasserbade. Bei letzterer Operation sind alle Kautschukverbindungen zu vermeiden. — Der Schwefelkohlenstoff dient namentlich zur Aufnahme und Abscheidung freien Jodes aus wässerigen Lösungen und zum Befreien zu wägender Schwefelmetalle von beigemengtem Schwefel.

II. Säuren und Halogene.

a. Sauerstoffsäuren.

§. 57.

1. Schwefelsäure.

Man bedarf
α. Concentrirte käufliche, sogenannte englische Schwefelsäure.
β. Concentrirte reine Schwefelsäure.
γ. Verdünnte Schwefelsäure.
In Betreff aller vergleiche die qualitative Analyse.

2. Salpetersäure.

Man bedarf
a. Reine Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht (s. qual. An.).
b. Untersalpetersäurehaltige concentrirte Salpetersäure (rothe rauchende Salpetersäure).

Bereitung. Man mengt 1000 Grm. reines salpetersaures Kali mit 15 Grm. Stärke, ohne deren Klümpchen zu zerreiben, und übergiesst das Gemenge in einer geräumigen tubulirten Retorte mit 500 Grm. englischer und 500 Grm. rauchender Schwefelsäure. Die Retorte setzt man auf ein Drahtnetz auf einen Gasofen oder auch in ein Sandbad. Die Destillation beginnt ohne Erwärmung von aussen. War der Salpeter nicht ganz frei von Chlormetallen, so fängt man das zuerst Uebergehende besonders auf und fügt dann erst die eigentliche Vorlage ohne alle weitere Dichtung an. Verlangsamt sich die Destillation, so erhitzt man gelinde und betreibt überhaupt die Destillation nicht zu rasch. Man beendigt sie, wenn bei mässiger Hitze keine Säure mehr überdestillirt. Da es nicht zu verhindern ist, dass ein Theil der Untersalpetersäure entweicht, so nimmt man die Destillation in einer freien Halle oder unter einem guten Dunstabzuge vor.

Prüfung. Die rothe rauchende Salpetersäure muss möglichst concentrirt und völlig frei von Schwefelsäure sein. Zur genauen Prüfung auf letztere verdampfe man einige Kubikcentimeter der Säure in einem Porzellanschälchen fast ganz, verdünne den Rückstand mit Wasser, füge etwas Chlorbaryumlösung zu und beobachte, ob auch nach längerem Stehen kein Niederschlag entstanden ist.

Anwendung. Sie dient als kräftiges Oxydations- und Auflösungsmittel, namentlich zur Ueberführung des Schwefels und der Schwefelmetalle in Schwefelsäure und schwefelsaure Salze.

3. Essigsäure (s. qual. An.).

4. Weinsteinsäure (s. qual. An.).

b. *Wasserstoffsäuren und Halogene.*

§. 58.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Man bedarf

a. Reine Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht (s. qual. An.)*).

b. Reine rauchende Salzsäure von etwa 1,18 specif. Gewicht.

Bereitung. Man stellt dieselbe nach der in der qualitativen Analyse angegebenen Vorschrift dar, schlägt aber auf 4 Thle. Kochsalz nicht 6, sondern nur 3 bis 4 Thle. Wasser vor und sorgt für recht gute Abkühlung. Sobald die Gasleitungsröhre anfängt heiss zu werden, wechselt man die Vorlage, weil von jetzt an kein Chlorwasserstoffgas, sondern dampfförmige wässerige Salzsäure übergeht, welche, wenn sie zu der erst entstandenen rauchenden Säure flösse, diese schwächer machen würde.

*) Bettendorff's Verfahren zur Darstellung arsenfreier Salzsäure, beruhend auf der Ausfällung des Arsens durch Zinnchlorür, siehe in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 107.

Prüfung. Die rauchende Salzsäure muss wie die verdünnte in vielen Fällen vollkommen frei sein von Chlor, wie von schwefliger Säure. Man prüft sie auf diese Verunreinigungen nach den in der qualitativen Analyse angegebenen Methoden. — Genaue Prüfung auf Schwefelsäure ist nach der bei der Salpetersäure angegebenen Weise auszuführen.

Anwendung. Die rauchende Salzsäure wirkt weit kräftiger als die verdünnte und wird statt dieser angewandt, wenn man eine rasche und energische Wirkung wünscht.

2. Fluorwasserstoffsäure.

Man gebraucht solche bald gasförmig, bald in wässeriger Lösung zur Zersetzung kieselsaurer und borsaurer Salze. Im ersten Falle bringt man die zu zersetzende Substanz in die Bleibüchse, in welcher man das Fluorwasserstoffgas entwickelt, im letzteren gilt es, zunächst wässerige Flusssäure zu bereiten. Als Material dient entweder Flussspath oder besser Kryolith (Luboldt *). Beide werden im fein gepulverten Zustande mit von überschüssigem Wasser freiem Schwefelsäurehydrat zersetzt. Auf 1 Thl. Kryolith sind 2,5 Thle., auf 1 Thl. Flussspath 2 Thle. Schwefelsäurehydrat zu verwenden. Bei Anwendung des letzteren lässt man das Gemenge unter öfterem Durcharbeiten einige Tage an einem trockenen Orte stehen, damit sich zunächst die im Flussspath meist enthaltene Kieselsäure als Fluorkieselgas verflüchtigt. — Zweckmässige Destillationsapparate sind von Luboldt (a. a. O.) und von H. Briegleb **) beschrieben worden. Der letztere Apparat empfiehlt sich namentlich auch durch relativ billigen Preis. Er besteht aus einer bleiernen Retorte, deren Bleihelm abnehmbar ist und aufgekittet werden kann. Die dazu gehörige Vorlage ist eine Büchse aus Blei, mit einem seitlichen Tubulus, in welchen der Retortenhals einmündet, ohne innen weit vorzustehen. Der Deckel der Vorlage ist kegelförmig erhöht und trägt auf seinem obersten Theile eine Luftableitungsröhre von Blei. In die Vorlage setzt man eine Wasser enthaltende Platinschale, verkittet alle Fugen und erhitzt die Retorte vorsichtig im Sandbad. Die in der Platinschale entstehende wässerige Flusssäure ist vollkommen rein. Die geringe Menge unreiner Flusssäure, welche sich auf dem Boden der Vorlage vorfindet, wird verworfen. — Die Flusssäure muss sich, in einer Platinschale auf dem Wasserbade erhitzt, ohne Rückstand verflüchtigen. Mit Kali neutralisirt oder mit Ammon übersättigt liefert reine Flusssäure keinen Niederschlag, während sich Kieselfluorkalium, beziehungsweise Kieselsäurehydrat, ausscheidet, wenn die Fluorwasserstoffsäure Kieselflusssäure enthält. — Man bewahrt die Flusssäure am besten, nach Städeler's Vorschlag, in Gutta-Percha-Flaschen auf. In solchen kann dieselbe jetzt auch leicht käuflich bezogen werden. Man versäume aber nie die Prüfung der so bezogenen Flusssäure; ich habe solche oft unrein befunden. —

*) Journ. f. prakt. Chem. 76. 330.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 111. 380.

Bei der Darstellung der Flusssäure muss die grösste Vorsicht angewendet werden, weil sowohl die flüssige als die gasförmige Fluorwasserstoffsäure zu den schädlichsten Substanzen gehört.

3. Chlor und Chlorwasser (s. qual. An.).

4. Königswasser (s. qual. An.).

5. Kieselfluorwasserstoffsäure (s. qual. An.).

Man bewahrt dieselbe zweckmässig in Guttaperchaflaschen auf, da sie bei längerem Aufbewahren in Glasflaschen das Glas angreift und Bestandtheile desselben aufnimmt.

c. Sulfosäuren.

1. Schwefelwasserstoff (s. qual. An.).

III. Basen und Metalle.

a. Sauerstoffbasen und Metalle.

§. 59.

α. Alkalien.

1. Kali und Natron (s. qual. An.).

Man kommt in den Fall, die drei Sorten der dort angegebenen kaustischen Alkalien zu gebrauchen, d. h. gewöhnliche Natronlauge, mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat und mit Baryt bereitete Kalilauge. Auch durch halbstündiges Rothglühen eines geschichteten Gemenges von 1 Thl. Salpeter mit 2 bis 3 Thln. zerschnittenem Kupferblech in einem Kupfertiegel, Behandeln der Masse mit Wasser und Abnehmen der klar abgesetzten Lauge mit einem Heber erhält man reine Kalilauge (Wöhler).

2. Ammon (s. qual. An.).

β. Alkalische Erden.

1. Baryt (s. qual. An.).

2. Kalk.

Man gebraucht denselben als in Wasser aufgeschlämmtes Hydrat (Kalkmilch) namentlich zur Scheidung der Magnesia etc. von den Alkalien. Da somit die Kalkmilch keine Spur der letzteren enthalten darf, so nimmt man erstens zur Darstellung der Kalkmilch möglichst reinen Kalk (gebrannten weissen Marmor) und wäscht ferner das aufgeschlämmte Hydrat durch wiederholtes Auskochen mit erneuten Mengen destillirten Wassers vollkommen aus. Diese Operation geschieht am besten in einer Platin- oder Silberschale. Nach dem Erkalten hebt man die Kalkmilch in einer gut verschlossenen Flasche auf.

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben.

§. 60.

1. Zink.

Das Zink ist in der letzteren Zeit ein vielgebrauchtes Reagens in der quantitativen Analyse geworden. Es dient namentlich zur Reduction gelösten Eisenoxyds zu Oxydul, sowie zur Ausfällung des Kupfers aus seinen Lösungen. Zu ersterer Anwendung muss es eisenfrei, zu letzterer frei von Blei, Kupfer, überhaupt von solchen Metallen sein, welche sich beim Behandeln des Zinkes mit verdünnten Säuren nicht lösen. — Da es nicht leicht ist, ein Zink in genügender Menge zu beschaffen, welches beiden Anforderungen zugleich entspricht, so hält man zweckmässig, ausser dem gewöhnlichen zur Wasserstoffbereitung dienenden Zink, noch folgende zwei Sorten Zink vorräthig:

a. Eisenfreies Zink. Die Destillation des Zinkes in den Laboratorien ist eine mühsame und kostspielige Operation; man greift daher zur Beschaffung eisenfreien Zinkes in der Regel zum Rohzink, wie es unmittelbar bei der Destillation gewonnen wird. Es enthält wenigstens in vielen Fällen so geringe Spuren von Eisen, dass es zur Reduction der Eisenoxydlösungen geradezu gebraucht werden kann. Das gewöhnliche Zink des Handels ist deswegen viel eisenhaltiger, weil es bei dem in eisernen Kesseln ausgeführten Zusammenschmelzen Eisen aufnimmt. — Von den verschiedenen Sorten Rohzink, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, enthält das schlesische die geringsten Spuren von Eisen.

b. Zink, welches frei ist von Blei, Kupfer etc. Um sich Zink zu verschaffen, welches beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure keinen Rückstand lässt, bleibt kein anderes Mittel übrig, als Reinigung des käuflichen durch nochmalige Destillation.

Man bewerkstelligt sie mittelst einer Retorte aus der Masse der hessischen oder Graphittiegel in einem sehr gut ziehenden Windofen. Der Hals der Retorte muss möglichst lothrecht herabhängen. Man schiebt über denselben eine Thonröhre, wie solche zur Drainage dienen, verstreicht die Fugen äusserlich mit Lehm und lässt die Röhre mit ihrem unteren Ende eben in Wasser tauchen, welches in einem Büttchen oder einer grossen Schale von Steinzeug enthalten ist. Die Destillation beginnt, sobald die Retorte hellroth glüht. Da sich der Hals der Retorte leicht durch Zinkoxyd verstopft, so muss man denselben von Zeit zu Zeit mittelst eines gebogenen Eisendrahtes rein halten. Man erhält so ein Zink, welches kein oder fast kein Blei, wohl aber (durch den Eisendraht) merkliche Mengen von Eisen enthält. — Soll der Eisengehalt vermieden werden, so muss man anstatt des Eisendrahtes den Stiel einer Thonpfeife oder ein Holzstäbchen anwenden.

Prüfung. Die Prüfung des Zinkes geschieht am einfachsten in der Weise, dass man dasselbe in einem mit Gasentbindungsrohr versehenen

kleinen Kolben in verdünnter Schwefelsäure löst, den äusseren Schenkel des Rohres in Wasser leitet, dasselbe ganz oder theilweise nach beendigter Auflösung in den Kolben zurücksteigen lässt und nach erfolgter Abkühlung eine hinlänglich verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali tropfenweise zusetzt. Färbt je ein Tropfen derselben die Zinklösung und ein eben so grosses Volumen angesäuerten Wassers gleich roth, so ist das Zink als eisenfrei zu betrachten. Ich ziehe diese Prüfungsmethode anderen vor, weil man dabei sogleich eine annähernde, oder (wenn man das Zink gewogen und die dann stark zu verdünnende Chamäleonlösung gemessen hat) auch genaue Kenntniss des Eisengehaltes erlangt. — Enthält das Zink Blei oder Kupfer, so bleiben diese bei der Auflösung des Zinkes ungelöst zurück.

2. Kupfer.

Darstellung. Das im Handel vorkommende Kupfer ist (mit Ausnahme des japanischen, welches man nicht immer haben kann) zu analytischen Zwecken häufig nicht rein genug. Man stellt sich daher das reine Kupfer am besten selbst dar, und zwar entweder nach Fuchs, indem man Kupfervitriollösung durch blankes Eisen fällt, das niedergeschlagene Kupfer durch Auskochen mit Salzsäure von Eisen befreit, wäscht, trocknet, zusammenschmilzt, und den erhaltenen Regulus zu dünnem Blech auswalzen lässt, oder aber auf galvanoplastischem Wege.

Prüfung. Reines Kupfer muss sich in Salpetersäure klar lösen, die Lösung darf nach Zusatz von überschüssigem Ammon auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag (Eisen, Blei etc.), eben so wenig durch Salzsäure eine Trübung (Silber) geben. Schwefelwasserstoff muss daraus alles Fixe vollständig ausfällen.

Anwendung. Es dient in einigen Fällen zur indirecten Analyse, so zur Bestimmung des Kupfergehaltes einer Flüssigkeit, zur Bestimmung des Eisens nach Fuchs etc., findet aber seit dem Aufschwunge der Maassanalyse nur noch selten Anwendung in der quantitativen Analyse.

3. Bleioxyd.

Man fällt reines salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd mit kohlensaurem Ammon, wäscht den Niederschlag aus, trocknet und glüht ihn bis zu vollständiger Zersetzung gelinde.

Das Bleioxyd wird öfters angewandt, um eine Säure in der Art zu fixiren, dass sie auch in der Glühhitze nicht ausgetrieben wird.

4. Quecksilberoxyd.

Darstellung. Man giesst eine Auflösung von Quecksilberchlorid in heisse mässig verdünnte Natronlauge mit der Vorsicht, dass die Natronlauge immer vorwaltend bleibt, und wäscht den entstehenden gelben Niederschlag durch Decantiren aufs vollständigste aus. Zuletzt schlämmt man ihn mit Wasser an und hebt ihn in diesem Zustande in einer Flasche auf.

Prüfung. Das Quecksilberoxyd darf, in einem Platintiegel geglüht, keinen Rückstand lassen.

Anwendung. Es dient in der quantitativen Analyse namentlich zur Zerlegung des Chlormagnesiums, behufs der Trennung der Magnesia von den Alkalien.

b. *Sulfobasen.*

1. Schwefelammonium. (s. qual. An.)

Man gebraucht wie dort farbloses Einfach-Schwefelammonium und gelbes Mehrfach-Schwefelammonium.

2. Schwefelnatrium (s. qual. An.).

IV. Salze.

a. *Salze der Alkalien.*

§. 61.

1. Schwefelsaures Kali (s. qual. An.).

2. Phosphorsaures Ammon.

Bereitung. Man versetzt reine, aus Phosphor dargestellte, verdünnte Phosphorsäure von 1,13 specif. Gew. (officinelle Phosphorsäure) mit der gleichen Menge Wasser, fügt reines Ammon zu bis zur stark alkalischen Reaction, lässt längere Zeit stehen, filtrirt, wenn nöthig, und hebt zum Gebrauche auf.

Das phosphorsaure Ammon sei frei von Arseniksäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, namentlich aber von Kali oder Natron. Um es in letzterer Beziehung zu prüfen, setzt man so lange reine Bleizuckerlösung zu, als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt, fällt den Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdampft zur Trockne und glüht. Bleibt ein in Wasser löslicher, alkalisch reagirender Rückstand, so war Kali oder Natron zugegen.

In den meisten Fällen kann statt des phosphorsauren Ammons phosphorsaures Natron (s. qual. An.) angewendet werden.

3. Oxalsaures Ammon (s. qual. An.).

4. Essigsaures Natron (s. qual. An.).

5. Bernsteinsaures Ammon.

Bereitung. Man sättigt, durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure gereinigte, Bernsteinsäure mit verdünntem Ammon möglichst genau, in der Art, dass die Reaction eher ein wenig alkalisch, als sauer ist.

Anwendung. Es dient zuweilen zur Fällung des Eisenoxyds bei Scheidungen.

6. Kohlensaures Natron (s. qual. An.).

Man gebraucht es sowohl in Lösung als auch in reinen Krystallen. Letztere wendet man an, wenn man in einer Flüssigkeit einen Säureüberschuss abstumpfen will, ohne sie allzusehr zu verdünnen.

7. Kohlensaures Ammon (s. qual. An.).

8. Zweifach-schwefligsaures Natron (s. qual. An.).

9. Unterschwefligsaures Natron.

Dasselbe wird, seit es in der Photographie Anwendung findet, billiger käuflich bezogen, als in kleinerer Menge dargestellt. Es soll trocken, wasserhell, gut krystallisirt, in Wasser leicht und vollkommen löslich sein. Die Lösung muss mit salpetersaurem Silberoxyd einen anfangs weissen Niederschlag geben, sie darf mit Essigsäure nicht brausen, Chlorbaryum darf die angesäuerte nicht oder wenigstens nicht zu stark trüben. Die mit Säure versetzte Lösung muss nach kurzer Zeit durch Schwefelausscheidung milchig werden.

Anwendung. Das unterschwefligsaure Natron wird zur Ausfällung mancher Metalle als Schwefelmetalle gebraucht, namentlich bei Trennungen, z. B. des Kupfers vom Zink; ferner dient es als Lösungsmittel für manche Salze (Chlorsilber, schwefelsauren Kalk etc.), endlich findet es auch in der Maassanalyse eine auf der Reaction $2\,(NaO,\,S_2\,O_2) + J = NaJ + NaO,\,S_4\,O_5)$ beruhende Verwendung.

10. Salpetrigsaures Kali (s. qual. An.).

11. Zweifach-chromsaures Kali (s. qual. An.).

12. Molybdänsaures Ammon (s. qual. An.).

Bei dem Gebrauche der Lösung des molybdänsauren Ammons in Salpetersäure zur Bestimmung der Phosphorsäure erhält man die Molybdänsäure in zwei Flüssigkeiten wieder, nämlich erstens in derjenigen, welche von dem phosphormolybdänsauren Ammon abfiltrirt worden ist, zweitens in derjenigen, welche von der phosphorsauren Ammon-Magnesia abfiltrirt wurde. Hebt man diese Flüssigkeiten auf, so geht keine Molybdänsäure verloren. Die Art, wie ich dieselbe aus den Rückständen darstellen lasse, ist folgende. Man verdampft im Freien oder unter einem guten Dunstabzuge die Rückstände zur Trockne und erhitzt zuletzt, bis das salpetersaure Ammon grösserentheils zersetzt ist. Den Rückstand digerirt man mit Ammon, welches die Molybdänsäure löst, und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit etwas Magnesia-Mixtur (§. 62. 6.), um etwa vorhandene Phosphorsäure auszufällen. Entsteht ein Niederschlag, so ist erforderlichen Falles der Zusatz der Magnesialösung zu vermehren, so

dass sicher alle Phosphorsäure ausgefällt wird. Man filtrirt nach längerem Stehen, setzt Salpetersäure zu, bis eben sauer, filtrirt die ausgeschiedene Molybdänsäure unter Absaugen ab, wäscht sie unter Verwendung einer möglichst geringen Wassermenge aus und verwendet sie wieder zur Darstellung neuer Molybdänsäure-Lösung. Das von dem Molybdänsäureniederschlage getrennte Filtrat und Waschwasser enthält nur noch wenig Molybdänsäure. — Man verarbeitet es mit den folgenden Rückständen.

13. Chlorammonium (s. qual. An.).

14. Cyankalium (s. qual. An.).

Ausser dem in der qualitativen Analyse besprochenen, nach der Liebig'schen Methode dargestellten, cyansaures Kali und kohlensaures Kali enthaltenden Cyankalium gebraucht man bei manchen Trennungen, z. B. bei der des Nickels vom Zink nach der Wöhler'schen Methode, reines Cyankalium. Man bereitet es, indem man 2 Thle. krystallisirtes Ferrocyankalium zerreibt und mit $1^1/_2$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser in einer Retorte erhitzt, bis zum beginnenden Stossen des Rückstandes. Die Blausäuredämpfe leitet man in eine abgekühlte Vorlage, welche eine frisch bereitete filtrirte Lösung von 1 Thl. (nur bis zum Erstarren in der Kälte abgedampftem, nicht geschmolzenem) Kalihydrat in 3 bis 4 Theilen Alkohol von mindestens 92 Procent enthält. Das Kalihydrat soll gegen Ende noch etwas vorwalten. Den Krystallbrei filtrirt man mittelst Absaugens ab, wäscht die völlig abgesogenen Kryställchen in gleicher Weise mit etwas Alkohol aus, lässt vollkommen abtropfen, trocknet in einer erhitzten Porzellanschale und hebt in einem gut schliessenden Glase auf.

b. Salze der alkalischen Erden.

§. 62.

1. Chlorbaryum (s. qual. An.).

Ein sehr reines, strontian- und kalkfreies Chlorbaryum stellt man dar, indem man in die concentrirte Auflösung von unreinem Chlorbaryum Chlorwasserstoffgas leitet, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das in Form eines Salzpulvers fast vollständig ausgeschiedene Chlorbaryum wird auf einem Trichter gesammelt, gut abtropfen gelassen (am besten unter Absaugen), dann wiederholt mit kleinen Portionen reiner Salzsäure ausgewaschen, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure ausgefällt, ein Filtrat liefert, welches, in einer Platinschale verdampft, keinen Rückstand mehr gibt. Die salzsaure Mutterlauge dient zum Auflösen neuer Portionen von Witherit. Eines solchen Chlorbaryums bediene ich mich namentlich zur Darstellung des bei quantitativen Analysen oft nöthigen ganz reinen kohlensauren Barytes.

2. Essigsaurer Baryt (s. qual. An.).

Bereitung. Man löst reinen kohlensauren Baryt in mässig verdünnter Essigsäure auf, filtrirt und verdampft zur Krystallisation.

Prüfung. Die verdünnte Lösung des essigsauren Baryts darf durch Silberlösung nicht getrübt werden; im Uebrigen wie bei Chlorbaryum.

Anwendung. Man bedient sich des essigsauren Baryts statt des Chlorbaryums zur Fällung der Schwefelsäure, wenn man kein Chlormetall in die Lösung bringen oder die Basis in ein essigsaures Salz überführen will. Da er im Ganzen nur selten zur Anwendung kommt, so hebt man am besten die Krystalle auf.

3. Kohlensaurer Baryt (s. qual. An.).

4. Chlorstrontium.

Die *Darstellung* desselben aus Strontianit oder Cölestin wird wie die des Chlorbaryums (s. qual. An.) ausgeführt. Die erhaltenen reinen Krystalle werden zum Gebrauche in Weingeist von 96 Proc. gelöst, die Lösung filtrirt und zum Gebrauche aufbewahrt.

Anwendung. Der alkoholischen Chlorstrontiumlösung bedient man sich zur Ueberführung schwefelsaurer Alkalien in Chlormetalle, wenn kein in Weingeist unlösliches Salz in die Flüssigkeit gebracht werden soll.

5. Chlorcalcium (s. qual. An.).

6. Schwefelsaure Magnesia (s. qual. An.).

Dieselbe dient hauptsächlich zur Fällung von Phosphorsäure, auch von Arsensäure, aus wässerigen Lösungen. Man hält zu dem Behufe zweckmässig eine Lösung vorräthig, welche aus 1 Thl. krystallisirtem Bittersalz, 2 Thln. reinem Salmiak, 8 Thln. Wasser und 4 Thln. Ammonflüssigkeit besteht. Nachdem dieselbe einige Tage lang gestanden hat, wird sie filtrirt. — Diese Lösung wird öfters, der Kürze halber, als Magnesiamixtur bezeichnet.

c. *Salze der Oxyde der Schwermetalle.*

§. 63.

1. Schwefelsaures Eisenoxydul (s. qual. An.).

2. Eisenchlorid (s. qual. An.).

3. Essigsaures Uranoxyd.

Darstellung. Man erwärmt fein gepulverte Pechblende mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt von dem Ungelösten ab, fällt durch Schwefelwasserstoff Blei, Kupfer und Arsen aus, filtrirt, verdampft zur Trockne, behandelt mit Wasser und filtrirt die Lösung von den zurückbleibenden Oxyden des Eisens, Kobalts und Mangans ab. Aus der Lösung krystal-

lisirt salpetersaures Uranoxyd, welches durch Umkrystallisiren gereinigt und dann so lange erhitzt wird, bis ein kleiner Theil des Uranoxyds sich reducirt. Die gelbrothe Masse erwärmt man mit Essigsäure, filtrirt und lässt krystallisiren. Die Krystalle sind essigsaures Uranoxyd, in der Mutterlauge bleibt das noch vorhandene salpetersaure Oxyd (Wertheim). — Bequemer ist die Darstellung aus dem fabrikmässig (z. B. vom K. K. Bergoberamt in Joachimsthal) dargestellten Uranoxyd-Natron. Man digerirt 1 Thl. desselben mit 2 Thln. Essigsäure von 1,038 specif. Gewicht, fügt später 25 Thle. Wasser zu, erhitzt, filtrirt, verdampft und lässt krystallisiren. Aus der essigsaures Natron enthaltenden letzten Mutterlauge fällt man das Uranoxyd mittelst Ammons.

Da das Uran zu den theureren Metallen gehört, so sammelt man alle Rückstände und stellt daraus wieder essigsaures Uranoxyd dar. Zu dem Ende fällt man zunächst aus der durch Ansammeln entstandenen Flüssigkeit alles Uran durch phosphorsaures Natron, wäscht den Niederschlag durch Decantation aus, vereinigt ihn mit etwa auch vorhandenem festem phosphorsaurem Uranoxyd, löst in Salzsäure, setzt Eisenchlorid zu bis eine Probe bei Zusatz von kohlensaurem Ammon einen bräunlichen Niederschlag gibt, verdünnt und fügt alsdann zu der Lösung, welche Salzsäure in genügendem Ueberschuss enthalten muss, eine Lösung von gewöhnlichem krystallisirtem kohlensaurem Natron im Ueberschuss. Man erhält so alle Phosphorsäure als basisch phosphorsaures Eisenoxyd im Niederschlag, das Uranoxyd aber in der doppelt kohlensaures Natron enthaltenden Lösung. Man filtrirt, wäscht aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, erwärmt bis zum vollständigen Austreiben der Kohlensäure und fällt unter Erwärmen das Uranoxyd durch Ammon. Nach dem Auswaschen löst man es in Essigsäure (E. Reichard *).

Prüfung. Die Auflösung des essigsauren Uranoxyds darf — mit Salzsäure angesäuert — durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden, kohlensaures Ammon muss einen, im Ueberschuss des Fällungsmittels klar löslichen Niederschlag erzeugen. — Eine Probe der verdünnten Lösung muss, mit etwas Schwefelsäure und einem Tropfen einer Lösung von übermangansaurem Kali versetzt, sich röthen (Abwesenheit von Uranoxydulsalz).

Anwendung. Das essigsaure Uranoxyd kann in vielen Fällen zur Fällung und Gewichtsbestimmung der Phosphorsäure und Arsensäure dienen.

4. Salpetersaures Silberoxyd (s. qual. An.).

5. Essigsaures Bleioxyd (s. qual. An.).

6. Quecksilberchlorid (s. qual. An.).

7. Zinnchlorür (s. qual. An.).

8. Platinchlorid (s. qual. An.).

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 116.

Es ist bei quantitativen Analysen sehr zweckmässig, den Gehalt des Platinchlorids an Platin wenigstens annähernd zu kennen. Ich pflege der Lösung eine solche Concentration zu geben, dass sie in 10 CC. oder in 20 CC. 1 Grm. Platin enthält.

9. Natrium-Palladiumchlorür (s. qual. An.).

B. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf trocknem Wege.

§. 64.

1. Kohlensaures Natron, rein, wasserfrei (s. qual. An.).
2. Kohlensaures Natron-Kali (s. qual. An.).
3. Barythydrat (s. qual. An.).
4. Salpetersaures Kali (s. qual. An.).
5. Salpetersaures Natron (s. qual. An.).
6. Borax (geschmolzener).

Man erwärme krystallisirten Borax (Bereit. s. qual. An.) in einer Platin- oder Porzellanschale, bis er sich nicht mehr weiter aufbläht, zerreibe die lockere Masse und erhitze das Pulver in einem Platintiegel, bis es zu einer klaren Masse geschmolzen ist. Will man das Boraxglas nicht gleich in dem Tiegel gebrauchen, so giesst man die zähflüssige Schmelze auf einen Porzellanscherben aus. Besser schmelzt man aber im letzteren Falle den Borax in einem Netz von Platindraht, indem man die Flamme des Gasgebläses darauf richtet. Die Tropfen sammelt man in einer Platinschale. Das Boraxglas bewahre man in einem gut verschlossenen Glase auf. Da man das Boraxglas vor dem Gebrauche doch noch einmal erhitzen muss, um sicher zu sein, dass es wasserfrei ist, so wird man in der Regel gut thun, es erst dann zu bereiten, wenn man es nöthig hat.

Anwendung. Es dient zur Austreibung der Kohlensäure und anderer flüchtiger Säuren in der Glühhitze.

7. Saures schwefelsaures Kali.

Bereitung. Man rührt 87 Thle. neutrales schwefelsaures Kali (Bereit. s. qual. An.) in einem Platintiegel mit 49 Thln. reinem Schwefelsäurehydrat zusammen, erhitzt zum gelinden Glühen, bis die Masse gleichförmig und wasserhell fliesst, giesst sie sodann in eine in kaltem Wasser stehende Platinschale, einen Porzellanscherben oder dergl. aus, zerschlägt sie und bewahrt sie zum Gebrauche auf.

Anwendung. Dient zum Aufschliessen einiger in der Natur vorkommender Thonerde- und Chromoxydverbindungen. Zum Reinigen der Platintiegel bedient man sich des weniger reinen Salzes, welches man bei der Darstellung der gewöhnlichen Salpetersäure als Nebenproduct gewinnt.

8. Saures schwefelsaures Natron.

Bereitung. Wie bei saurem schwefelsaurem Kali aus 71 Thln. reinem neutralem schwefelsaurem Natron und 49 Thln. reinem Schwefelsäurehydrat.

Anwendung. Das saure schwefelsaure Natron dient wie das saure schwefelsaure Kali, ist demselben aber dann, z. B. beim Aufschliessen von Smirgeln, zu substituiren, wenn durch Auskrystallisiren von Alaun die Analyse erschwert wird (L. Smith*).

9. Fluorwasserstoff-Fluorkalium.

Bereitung. Man neutralisirt eine bestimmte Menge Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale, zuletzt unter Erwärmen, mit reinem kohlensaurem Kali oder mit Kalihydrat, fügt eine der erstangewandten gleiche Menge Fluorwasserstoffsäure zu und verdampft zur Trockne. — Gewöhnlich stellt man das Präparat erst vor dem Gebrauche dar; will man es aufbewahren, so muss man ein Gutta-Percha-Gefäss wählen.

Prüfung. Die Lösung des Fluorwasserstoff-Fluorkaliums muss mit Schwefelwasserstoff, Ammon, Ammon und Schwefelammonium, kohlensaurem Ammon und phosphorsaurem Natron unter Ammonzusatz klar bleiben.

Anwendung. Das Präparat ist ein ausgezeichnetes Aufschliessungsmittel für viele sonst schwer aufschliessbare Mineralien, z. B. Zinnstein, Chromeisenstein (Gibbs **).

10. Fluorwasserstoff-Fluorammonium.

Bereitung. Man versetzt Fluorwasserstoffsäure oder auch Kieselfluorwasserstoffsäure mit Ammon bis zur stark alkalischen Reaction, am besten in einer Platinschale, lässt eine Zeit lang unter gelindem Erhitzen stehen, filtrirt erforderlichen Falles und verdampft das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne. Hierbei entweicht die Hälfte des Ammons unter Bildung von Fluorwasserstoff-Fluorammonium. — Will man das Präparat aufbewahren, so muss es in einem Guttaperchagefässe geschehen.

Prüfung wie bei Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Ausserdem darf eine Probe in Platin erhitzt (was im Freien oder unter einem guten Dunstabzuge zu geschehen hat) keinen fixen Rückstand lassen.

Anwendung. Das Fluorwasserstofffluorammonium kann anstatt der Flusssäure mit grossem Vortheil zum Aufschliessen von Silicaten verwendet werden.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 412. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 399.

11. Kohlensaures Ammon (festes).

Bereitung s. qual. An. — Es dient zur Ueberführung der sauren schwefelsauren Alkalien in neutrale. Man achte wohl darauf, dass es beim Erhitzen in einem Platinschälchen sich ganz vollständig verflüchtigen muss.

21. Salpetersaures Ammon.

Bereitung. Man neutralisire reines kohlensaures Ammon mit reiner Salpetersäure, erwärme, mache mit Ammon etwas alkalisch, filtrire wenn nöthig, und bringe zur Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle schmelze man in einer Platinschale, giesse die Masse in einen Porzellanscherben aus, zerstosse die noch warme in kleine Stückchen und hebe diese in einem gut schliessenden Glase auf.

Prüfung. Das salpetersaure Ammon darf, in einem Platinschälchen geglüht, keinen Rückstand lassen.

Anwendung. Es dient als Oxydationsmittel, z. B. zur Ueberführung von Blei in Bleioxyd, zur Verbrennung von Kohle, wenn feuerbeständige Salze vermieden werden sollen.

13. Chlorammonium.

Bereitung und *Prüfung* s. qual. An.

Anwendung. Der Salmiak findet eine häufige Anwendung als Mittel, Metalloxyde und Metallsäuren, z. B. Bleioxyd, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Arsensäure, Antimonsäure etc., in Chlormetalle zu verwandeln (wobei Ammoniak und Wasser entweichen). Da manche Chlorverbindungen der Metalle schon an und für sich, andere mit Salmiakdämpfen flüchtig sind, so können dieselben beim Glühen mit überschüssigem Salmiak vollkommen entfernt und so manche Verbindungen derselben, z. B. antimonsaure Alkalien, leicht und rasch analysirt werden. — Der Salmiak findet ferner Anwendung zur Ueberführung verschiedener Salze mit anderweitigen Säuren in Chlormetalle, so z. B. kleinerer Mengen von schwefelsauren Alkalien.

14. Wasserstoffgas.

Bereitung. Man entwickelt dasselbe aus granulirtem Zink mit verdünnter Schwefelsäure. — Die dem Wasserstoffgase beigemengten Spuren fremder Gase lassen sich demselben am sichersten entziehen, indem man es zuerst durch Quecksilberchlorid-Lösung, dann durch Kalilauge leitet. Soll das Gas trocken sein, so leitet man es durch concentrirte Schwefelsäure oder durch ein Chlorcalciumrohr. — Ist das Zink neu, so bringt man zur Beschleunigung der Gasentwickelung zweckmässig einen Tropfen Platinchlorid in den Entwickelungsapparat.

Prüfung. Reines Wasserstoffgas ist geruchlos. Es muss aus einer Platinspitze mit farbloser, nicht leuchtender Flamme brennen. Die Flamme darf, durch eine hineingehaltene Porzellanschale abgekühlt, auf diese Nichts, als reines (nicht sauer reagirendes) Wasser absetzen.

Anwendung. Das Wasserstoffgas findet ziemlich häufige Anwendung zur Ueberführung von Oxyden, Chloriden, Sulphiden etc. in Metalle und eine weitere zum Schutze darin geglühter Körper, namentlich mancher Schwefelmetalle, gegen Einwirkung atmosphärischen Sauerstoffs.

15. Chlor.

Darstellung s. qual. An. — Man reinigt und trocknet das Chlorgas, indem man es durch eine Braunsteinstückchen enthaltende U-förmige Röhre, dann durch eine concentrirte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche (wohl auch noch durch ein Chlorcalciumrohr) streichen lässt.

Anwendung. Es dient hauptsächlich zur Erzeugung von Chloriden und somit zur Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen, zur Austreibung und indirecten Bestimmung des Broms und Jods und zur Ueberführung von niederen Chlorverbindungen in höhere.

C. Reagentien zur Maassanalyse.

§. 65.

Unter dieser Rubrik stelle ich die wesentlichsten Präparate zusammen, die bei der Darstellung und Prüfung der zur Maassanalyse erforderlichen Flüssigkeiten gebraucht werden, sofern solche in den Abschnitten A und B noch nicht vorkommen und etwas in Betreff der Darstellung oder Prüfung Erwähnenswerthes darbieten.

1. Reine krystallisirte Oxalsäure.

Die krystallisirte Oxalsäure ist von Fr. Mohr als Grundlage der Alkalimetrie und Acidimetrie in die Maassanalyse eingeführt worden. Sie kann ferner dienen zur Feststellung des Gehaltes einer Auflösung von übermangansaurem Kali, indem 1 Aeq. Uebermangansäure erforderlich ist, um 5 Aeq. Oxalsäure*) in Kohlensäure überzuführen ($Mn_2O_7 + 2\,SO_3 + 5\,C_2O_3 = 2\,MnO, SO_3 + 10\,CO_2$). Man bedient sich in der Regel der krystallisirten reinen Säure, welche die Formel C_2O_3, $HO + 2\,aq.$, somit das Aequivalent 63 hat.

Man stellt dieselbe dar, indem man gepulverte käufliche Oxalsäure mit lauwarmem destillirtem Wasser in einem Kolben übergiesst und umschüttelt, und zwar in den Verhältnissen, dass noch eine bedeutende Menge Oxalsäure ungelöst bleibt (Mohr). Man filtrirt und lässt durch rasches Abkühlen krystallisiren. Die auf einem Filter abgetropften dünnen Krystalle lässt man, auf Fliesspapier ausgebreitet, an einem staubfreien Orte bei gewöhnlicher (ja nicht zu hoher) Temperatur vollkommen trocknen,

*) Es ist für diese Auseinandersetzungen bequemer, der Oxalsäure die Formel zu belassen, welche ihr zukommt, wenn man sie als einbasische Säure betrachtet.

oder presst sie auch wohl mässig zwischen erneuerten Lagen von Fliesspapier, bis die letzten keine Spur von Feuchtigkeit mehr aufnehmen.

Prüfung. Die Oxalsäurekrystalle dürfen nicht im geringsten verwittert sein, wozu sie bei 20° C. und in trockner Luft schon Neigung haben; sie müssen sich klar in Wasser lösen, und dürfen, in einer Platinschale erhitzt, keinen feuerbeständigen und unverbrennlichen Rückstand (kohlensauren Kalk, kohlensaures Kali etc.) hinterlassen. Sollte die durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigte Oxalsäure diesen Anforderungen nicht entsprechen, so muss sie ein zweites Mal umkrystallisirt werden. Man wähle in dem Falle die Concentration so, dass anfangs nur etwa 10 bis 20 Procent der gelösten Oxalsäure auskrystallisiren, entferne diese erste, die fremden Salze enthaltende Krystallisation und dampfe die Mutterlauge weiter ein. Die jetzt erhaltenen Krystalle sind die reineren.

2. Lackmustinctur.

Bereitung. Man digerirt einen Theil käuflichen Lackmus mit 6 Thln. Wasser auf dem Wasserbade längere Zeit, filtrirt, theilt die blaue Flüssigkeit in 2 Thle., sättigt in der einen Hälfte das freie Alkali, indem man wiederholt mit einem in sehr verdünnte Salpetersäure getauchten Glasstabe umrührt, bis die Farbe eben roth erscheint, mischt die noch blaue Hälfte hinzu, fügt 1 Thl. starken Weingeist bei und bewahrt die nun fertige Tinctur in einer nicht ganz gefüllten kleinen unverstopften Flasche an einem gegen Staub geschützten Orte auf. In verschlossenen Gläsern würde sich die Tinctur bald entfärben.

Prüfung. Die Lackmustinctur prüft man, indem man etwa 100 CC. Wasser damit deutlich blau färbt, die Lösung in zwei Theile theilt und zum einen ein Minimum einer verdünnten Säure, zum anderen eine Spur Natronlauge setzt. Färbt sich jene Hälfte deutlich roth, diese deutlich blau, so ist die Lackmustinctur gut, das heisst, es waltet darin weder Alkali noch Säure vor.

3. Uebermangansaures Kali.

Bereitung. Man mengt 8 Thle. sehr feines Pulver von möglichst reinem Pyrolusit, oder auch von Manganoxyd, wie man es durch gelindes Glühen von kohlensaurem Manganoxydul erhält, mit 7 Thln. chlorsaurem Kali, fügt in einem flachen gusseisernen Topfe die ganz concentrirte Lösung von 10 Thln. Kalihydrat (KO, HO) oder 37 Thle. einer Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht (d. h. der Lauge, wie man sie zu der Elementaranalyse gebraucht) hinzu, verdampft unter Umrühren zur Trockne, bringt den Rückstand, ehe er feucht geworden, in einen eisernen oder auch hessischen Tiegel und erhitzt unter häufigem Umrühren mit einem Eisenstabe oder eisernen Spatel bei dunkler Rothgluth, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen und die ganze Masse schwach glüht. Man hebt jetzt den Tiegel aus dem Feuer und schüttet die bröcklige Masse in einen eisernen Topf. — Hat man das Kalihydrat bereits in festem Zustande, so

schmelzt man es mit dem chlorsauren Kali zusammen und trägt dann das Braunsteinpulver ein. — Nachdem die bröcklige Masse zu grobem Pulver zerstossen ist, trägt man sie portionenweise in einen eisernen Kessel ein, in welchem 100 Thle. Wasser zum Kochen erhitzt worden sind, setzt unter Ersatz des verdampfenden Wassers das Kochen fort und leitet gleichzeitig einen Strom von kohlensaurem Gas ein (Mulder). Die erst tiefgrüne Lösung von mangansaurem Kali geht bald unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat in die tief violett-rothe des übermangansauren Kalis über. — Hält man die Ueberführung für beendigt, so lässt man die Flüssigkeit absitzen, nimmt eine klare Probe heraus, erhitzt sie zum Kochen und leitet Kohlensäure ein. Bleibt sie klar, so ist die Ueberführung vollendet, im andern Falle muss sie noch fortgesetzt werden.

Rascher noch als diese Methode führt die in neuerer Zeit von Städeler *) empfohlene zum Ziel. Man weicht danach die gepulverte Schmelze mit dem gleichen Gewicht kalten Wassers in einer Kochflasche auf, setzt dann noch ebensoviel Wasser hinzu und leitet unter häufigem Umschütteln so lange Chlorgas ein, bis die grüne Farbe verschwunden und die Flüssigkeit rein roth geworden ist. Man verdünnt nun mit dem vierfachen Volum Wasser und lässt absitzen. Bei dieser Art der Ueberführung ist die Ausbeute an übermangansaurem Kali im Verhältnisse 2 : 3 grösser, weil kein Manganhyperoxyd niederfällt, dagegen kann sich (wenn die Schmelze Kalihydrat im Ueberschuss enthält) chlorsaures Kali bilden, welches die Reindarstellung der Krystalle des übermangansauren Kalis etwas erschwert.

Die auf eine oder die andere Art erhaltene, geklärte rothe Lösung giesst man schliesslich ab, wäscht den Niederschlag durch Decantation aus, dampft Filtrat und Waschwasser über freiem Feuer bis zum Krystallisationspunkte ein und lässt erkalten. Die Mutterlauge liefert, weiter eingedampft, eine neue Krystallisation, die letzte Lauge kann man — da sie viel Chlorkalium enthält — nur zur Darstellung von Manganhyperoxyd gebrauchen. — Sind die erhaltenen Krystalle nicht rein genug, so lassen sie sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen. Man befreit sie auf einer Gypsplatte von anhängender Mutterlauge.

Wäre man genöthigt, eine Lösung von übermangansaurem Kali zu filtriren, so könnte dies durch Schiessbaumwolle, Asbest oder ausgeglühten Sand geschehen.

4. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon
($\overset{\cdot}{Fe}O, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6\,aq.$).

Dieses der Verwitterung und Oxydation nicht oder nur in sehr geringem Grade unterliegende Doppelsalz ist von Fr. Mohr als Mittel zur Feststellung des Gehaltes der Lösung von übermangansaurem Kali in Vorschlag gebracht worden.

*) Journ. f. prakt. Chem. 103. 107.

Bereitung. Man füge zu 2 Theilen Wasser allmählich 1 Theil concentrirte reine Schwefelsäure. Von der so erhaltenen verdünnten Schwefelsäure wäge oder messe man gleiche Theile ab. Den einen erwärme man mit einem mässigen Ueberschusse kleiner rostfreier Nägel, bis sich kein oder fast kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, den anderen neutralisire man unter Erwärmen mit kohlensaurem Ammon, welches man nach und nach in Gestalt gröblichen Pulvers zusetzt, bis die Flüssigkeit neutral erscheint. Man filtrire nunmehr die Eisenlösung, nachdem man unmittelbar zuvor noch einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugefügt hat, auch nöthigenfalls die Lösung des schwefelsauren Ammons, aber jede gesondert, füge auch zu letzterer noch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so dass sie deutlich sauer reagirt, mische die beiden warmen Lösungen in einer Porzellanschale und rühre um bis zum Erkalten. Nachdem man einige Stunden hat stehen lassen, sammelt man das bläulich weisse Krystallpulver auf einem Trichter mit Saugvorrichtung, entfernt die Mutterlauge durch Absaugen, wäscht auf gleiche Weise mit einer geringen Menge eines Weingeistes aus, den man aus 2 Theilen starken Weingeistes und 1 Theil Wasser gemischt hat, und trocknet alsdann auf Filtrirpapier ohne Erwärmen, bis das krystallinische Pulver ohne Anhaften aus einem trockenen Uhrglase wie trockener Sand glatt abläuft. Man hebt es alsdann in einem gut verschlossenen Glase zum Gebrauche auf.

Das Aequivalent des Salzes (196,04) ist fast genau sieben Mal so gross als das des Eisens (28). Die Lösung des Salzes in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser darf durch Rhodankalium nicht roth werden.

5. Reines Jod.

Bereitung. Man reibe käufliches Jod mit $^1/_6$ seines Gewichtes Jodkalium zusammen, trockne die Masse in einem grossen Uhrglase mit abgeschliffenem Rande, erwärme dies auf einem Sandbade oder einer Eisenplatte gelinde und decke, sobald violette Dämpfe entweichen, ein zweites gleichgrosses Uhrglas auf das erste. Man setzt das Erhitzen fort, bis alles Jod sublimirt ist und bringt dies in ein gut schliessendes Glas. Das im käuflichen Jod öfters vorhandene Chlor oder Brom bleibt hierbei an Kalium gebunden mit dem überschüssigen Jodkalium in der Schale zurück. Bei Darstellung grösserer Mengen reinen Jodes nimmt man das Erhitzen zweckmässig auf einem Porzellanteller vor und fängt das Sublimat in einem grossen Glastrichter auf, der auf dem Teller mittelst ringsum übergeklebter Papierstreifen befestigt ist.

Prüfung. Das so gereinigte Jod darf, auf einem Uhrglase erhitzt, keinen fixen Rückstand hinterlassen.

Anwendung. Das reine Jod dient zur Darstellung der zu vielen maassanalytischen Bestimmungen erforderlichen Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung.

6. Jodkalium.

Dasselbe wird billiger käuflich bezogen, als in kleineren Mengen selbst dargestellt. — Von den verschiedenen Methoden der Darstellung empfehle ich zur Bereitung des zu analytischen Zwecken bestimmten Jodkaliums das von Frederking verbesserte Baup'sche Verfahren, weil es sicher ein jodsäurefreies Präparat liefert.

Prüfung. Man trage eine Probe des Salzes in verdünnte Schwefelsäure ein. Reines Jodkalium löst sich darin ruhig und ohne Färbung auf; enthält es aber jodsaures Kali, so färbt sich die Flüssigkeit durch freies Jod braun ($KJ + HO + SO_3 = KO, SO_3 + JH$, und JO_5 und $5\,JH = 5\,HO$ und $6\,J$, welche in der Jodwasserstoffsäure gelöst bleiben). — Die Lösung einer zweiten Probe versetze man mit salpetersaurem Silberoxyd, so lange ein Niederschlag entsteht, füge Ammonflüssigkeit im Ueberschuss zu, schüttele, filtrire und übersättige das Filtrat mit Salpetersäure; weisser käsiger Niederschlag zeigt einen Gehalt des Jodkaliums an Chlormetall. Verunreinigung mit schwefelsaurem Kali wird durch Chlorbaryumlösung unter Zusatz von etwas Salzsäure erkannt.

Anwendung. Das Jodkalium dient einerseits als Lösungsmittel für Jod bei Darstellung titrirter Jodlösungen, andererseits als Mittel, freies Chlor zu absorbiren. In letzterem Falle setzt jedes Aequivalent Chlor 1 Aeq. Jod in Freiheit, welches durch Vermittelung des überschüssigen Jodkaliums gelöst bleibt. — Zu diesen Anwendungen muss das Jodkalium frei von jodsaurem und kohlensaurem Kali sein, geringe Spuren von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali sind nicht von Nachtheil. — Handelt es sich darum, eine Jodkaliumlösung von genau bekanntem Gehalte herzustellen, so muss das Salz vor dem Abwägen entwässert werden. Es kann dies nur in der Art geschehen, dass man es im zerriebenen Zustande bei 180° C. bis zu constantem Gewichte trocknet. Würde man die Temperatur von 200° C. erheblich übersteigen, so ist schon Verunreinigung des Jodkaliums durch jodsaures Kali zu befürchten (Pettersson*).

7. Schweflige Säure.

Bereitung. Man leitet das aus Kupferdrehspänen und englischer Schwefelsäure (§. 48 der 13. Aufl. der qual. Analyse) entwickelte und gewaschene schwefligsaure Gas in Wasser bis zur Sättigung und hebt die Lösung am besten in wohl verstopften Medicingläsern auf, von denen man eins nach dem anderen in Gebrauch nimmt.

Diese concentrirte Lösung dient zur Darstellung der ganz verdünnten Lösung von schwefliger Säure, welche man bei der Bunsen'schen Jodbestimmung gebraucht.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 362.

8. Arsenige Säure.

Die im Handel in grossen, aussen porzellanartigen, innen oft noch glasigen Stücken vorkommende arsenige Säure ist in der Regel vollkommen rein. Man prüft sie, indem man sie in einem an beiden Enden offenen Glasrohre, durch welches man einen schwachen Luftstrom leitet, mässig erhitzt. Reine arsenige Säure muss sich vollkommen verflüchtigen, auch muss sich das Sublimat ohne Rückstand aus der Röhre treiben lassen. Bleibt ein nicht flüchtiger Rückstand, der, im Wasserstoffgasstrom erhitzt, schwarz wird, so enthält die arsenige Säure Antimonoxyd und kann zu analytischen Zwecken nicht dienen. Man löse ferner etwa 10 Grm. der zu prüfenden arsenigen Säure in Natronlauge und setze 1—2 Tropfen Bleizuckerlösung zu. Entsteht hierdurch eine Bräunung, so enthält die arsenige Säure Schwefelarsen und ist unbrauchbar.

Die arsenige Säure findet in der Form arsenigsauren Natrons Anwendung zur Bestimmung der unterchlorigen Säure, des freien Chlors, Jods etc.

9. Chlornatrium.

Man bedient sich am besten des völlig reinen Steinsalzes. Es muss sich klar in Wasser lösen, oxalsaures Ammon, phosphorsaures Natron, Chlorbaryum dürfen die Lösung nicht trüben. — Will man sich reines Chlornatrium darstellen, so kann man zweckmässig die Methode von Margueritte wählen, das heisst, man leitet in eine concentrirte Lösung von gewöhnlichem Kochsalz Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung, sammelt die ausgeschiedenen Chlornatriumkryställchen auf einem Trichter, lässt gut abtropfen, wäscht mit Salzsäure aus und trocknet das Chlornatrium schliesslich in einer Porzellanschale, bis alle anhängende freie Salzsäure entwichen ist. Die Mutterlauge, welche die kleinen Mengen des Gypses, Chlormagnesiums etc. enthält, bringt man bei der nächsten Salzsäurebereitung statt eines entsprechenden Theiles des vorgeschriebenen Wassers mit in die Retorte.

Anwendung. Das Chlornatrium dient als maassanalytisches Fällungsmittel bei Silberbestimmungen und zur Feststellung des Gehaltes der zu Chlorbestimmungen zu verwendenden Silberlösungen. — Man pflegt es gewöhnlich vor dem Abwägen zu schmelzen. Hierbei muss Vorsicht angewendet und das Schmelzen nicht länger als eben nöthig fortgesetzt werden; denn wirkt die Gasflamme auf das Salz, so entweicht Chlorwasserstoff, während sich etwas kohlensaures Natron bildet.

10. Metallisches Silber.

Chemisch rein ist nur das durch geeignete Reduction reinen Chlorsilbers dargestellte Silber. Das durch Kupfer gefällte sogenannte Korn-

silber der Silberscheideanstalten ist nie absolut rein, sondern enthält meist etwa $^1/_{1000}$ Kupfer. Unter dem Namen chemisch reinen Silbers liefern übrigens die Silberscheideanstalten auch solches in Blechform und ist es für den Chemiker am bequemsten, es daher zu beziehen.

Das chemisch reine Silber gebraucht man nur in kleinerer Menge zum Behufe der Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung, welche bei Silberbestimmungen Anwendung findet. Zur Darstellung der zur Chlorbestimmung erforderlichen Silberlösung ist das Kornsilber der Münzen vollständig geeignet, indem der Wirkungswerth dieser Lösung immer am besten erst nach der Bereitung mit Hülfe reinen Chlornatriums festgestellt wird.

D. Reagentien zur Elementaranalyse organischer Substanzen.

§. 66.

1. Kupferoxyd.

Bereitung. Man rührt in einer Porzellanschale reine, am besten zuvor in einer Muffel geglühte Kupferasche mit reiner Salpetersäure zu einem dicken Brei an, erwärmt, nach vorübergegangenem Aufbrausen, auf dem Sandbade gelinde und lässt auf demselben völlig eintrocknen. Man nimmt alsdann das erhaltene grüne basische Salz heraus und erhitzt es in einem hessischen Tiegel bei mässiger Rothglühhitze, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr entweichen, wovon man sich schon durch den Geruch, genauer aber auf die Art überzeugt, dass man eine herausgenommene Probe in einem mit dem Finger verschlossenen starken Probecylinder zum Glühen erhitzt und dann der Länge nach hindurchsieht. — Die gleichmässigere Zersetzung des im Tiegel befindlichen Salzes wird befördert, wenn man dasselbe von Zeit zu Zeit mit einem heissen Glasstabe umrührt. — Nachdem der Tiegel halb erkaltet ist, führt man das zusammengebackene Oxyd in ein mässig feines Pulver über, indem man es in einem Messing- oder Porzellanmörser zerreibt und durch ein Blechsieb schlägt, und bewahrt es in einem wohl verschlossenen Glase zum Gebrauche auf. Es ist zu empfehlen, einen kleinen Theil des Oxyds im Tiegel zu lassen und denselben von Neuem einer heftigen Hitze auszusetzen. Man hebt diesen zusammengesinterten Theil besonders auf. Er wird nicht fein zerrieben, sondern nur zu kleinen Stückchen zerklopft.

Prüfung. Das Kupferoxyd muss ein dichtes, schweres, tief schwarzes, sandig anzufühlendes Pulver darstellen. Es darf beim Glühen, welches man am besten in einer schwer schmelzbaren Röhre im Luftstrom vornimmt, weder saure Dämpfe [Untersalpetersäure, Schwefelsäure, Chlor-

wasserstoff, selenige Säure (Violette)] noch (durch eingemengte Kohlentheilchen oder Staub bedingt) Kohlensäure liefern und an Wasser Nichts abgeben. — Das heftig geglühte Oxyd sei hart und grauschwarz.

Anwendung. Das Kupferoxyd dient zur Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der organischen Substanzen. Es wird dabei, indem es je nach den Umständen seinen Sauerstoff theilweise oder ganz verliert, zu Oxydul oder Metall reducirt. Das heftig geglühte ist bei Analysen von flüchtigen Flüssigkeiten von grossem Nutzen.

NB. Das gebrauchte Kupferoxyd wird wieder brauchbar gemacht, indem man es im Sauerstoff- oder Luftstrom ausglüht oder von Neuem mit Salpetersäure oxydirt etc. Enthält es alkalische oder alkalisch erdige Salze, so digerirt man es zuvor mit ganz verdünnter kalter Salpetersäure und wäscht es alsdann mit Wasser aus.

2. Chromsaures Bleioxyd.

Bereitung. Man fällt eine, mit Essigsäure ein wenig sauer gemachte, klar filtrirte Lösung von Bleizucker mit saurem chromsaurem Kali, so dass dieses gelinde vorwaltet, wäscht den Niederschlag durch Decantation, zuletzt auf einem leinenen Seihetuche vollständig aus, trocknet ihn, füllt ihn in einen hessischen Tiegel und erhitzt diesen zum lebhaften Glühen, bis die Masse geschmolzen ist. Man giesst dieselbe auf eine Stein- oder Eisenplatte aus, zerstösst, zerreibt, siebt durch ein feines Blechsieb und hebt das ziemlich feine Pulver zum Gebrauche auf.

Prüfung. Das chromsaure Bleioxyd stellt ein schmutzig gelbbraunes, schweres Pulver dar. Es darf beim Glühen keine Kohlensäure entwickeln (sonst enthält es organische Materien, Staub etc. beigemischt); an Wasser darf es Nichts abgeben.

Anwendung. Das chromsaure Bleioxyd dient, ebenso wie das Kupferoxyd, zur Verbrennung organischer Substanzen. Es geht dabei in Chromoxyd und basisch chromsaures Bleioxyd über. Dieselbe Zersetzung erleidet es unter Entwickelung von Sauerstoffgas, wenn es für sich über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird. Der Umstand, dass das chromsaure Bleioxyd in der Glühhitze schmilzt, bedingt, dass es bei schwer verbrennlichen Substanzen als Oxydationsmittel dem Kupferoxyde vorzuziehen ist.

NB. Einmal gebrauchtes chromsaures Bleioxyd lässt sich ohne Anstand zum zweiten Male anwenden. Man schmilzt es zu diesem Behufe (wenn nöthig, nach vorhergegangenem Auswaschen) von Neuem und verfährt wie oben. — Zweimal gebrauchtes pulvere man, befeuchte mit Salpetersäure, trockne ein, glühe und schmelze. Auf diese Weise lässt sich das chromsaure Bleioxyd immer wieder benutzen (Vohl*).

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 127.

3. Sauerstoffgas.

Bereitung. Man zerreibt 100 Grm. chlorsaures Kali mit 5 Grm. fein gepulvertem Braunstein, bringt das Gemenge in eine untubulirte Retorte, welche davon höchstens zur Hälfte angefüllt werden darf, und erhitzt dieselbe mittelst eines Kohlenfeuers oder über einer Gaslampe anfangs gelinde, allmählich stärker. Sobald das Salz zu schmelzen anfängt, schwenkt man die Retorte ein wenig um, damit der Inhalt sich gleichmässig erwärmt. Die Entwickelung des Sauerstoffs beginnt bald und geht (bei obigem Verhältnisse zwischen Braunstein und chlorsaurem Kali) rasch und bei relativ niedriger Temperatur von Statten.

Sobald die Luft der Retorte ausgetrieben ist, verbindet man die mittelst eines gut schliessenden Korkes im Hals der Retorte befestigte nicht zu enge Glasröhre mit dem bereits in die untere Oeffnung des Gasometers eingeschobenen Kautschukschlauch, neben dem Spielraum genug vorhanden sein muss, um dem verdrängten Wasser ungehinderten Ausfluss zu gewähren. Das Erhitzen der Retorte setzt man fort, bis die Gasentwickelung beendigt ist.

100 Grm. chlorsaures Kali liefern etwa 27 Liter Sauerstoffgas.

Das so erhaltene Sauerstoffgas ist feucht und kann Spuren von kohlensaurem Gas, auch von Chlorgas enthalten. Von diesen Verunreinigungen muss es befreit und vollkommen getrocknet werden, ehe man es zur Elementaranalyse verwenden kann.

Man leitet es daher aus dem Gasometer zunächst durch einen mit Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht gefüllten Apparat, sodann durch U-förmige mit körnigem Natronkalk gefüllte Röhren und zuletzt je nach Umständen durch solche, welche Chlorcalcium oder aber mit concentrirter Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthalten.

Prüfung. Das Sauerstoffgas muss, gegen einen glimmenden Span ausströmend, diesen sofort entzünden. Es darf weder Kalkwasser noch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd trüben, wenn man es durch diese Flüssigkeiten leitet.

4. Natron-Kalk.

Bereitung. Man stellt sich zuerst auf die in der Anl. zur qual. Anal. angegebene Art aus käuflichem krystallisirtem kohlensaurem Natron Natronlauge dar, ermittelt ihr specif. Gewicht, löscht mit einer gewogenen Quantität der Lauge besten kaustischen Kalk und zwar eine solche Menge, dass auf 1 Theil in der verbrauchten Lauge enthaltenen Natronhydrats 2 Theile wasserfreier Aetzkalk kommen, verdampft in einem eisernen Gefässe zur Trockne, erhitzt den Rückstand in einem eisernen oder hessischen Tiegel, erhält einige Zeit im schwachen Glühen, zerstösst die noch warme Masse in einem eisernen Mörser und schlägt sie zunächst ganz durch ein Blechsieb, dessen Oeffnungen 3 Millimeter Durchmesser haben.

Indem man das so erhaltene gröbliche Pulver dann durch ein Blechsieb mit 2 Millimeter weiten Oeffnungen absiebt, erhält man einerseits körnigen, andererseits sandigen Natronkalk. Man hebt jede Sorte gesondert in einem wohlverschlossenen Glase auf.

Prüfung. Der Natronkalk darf, mit überschüssiger verdünnter Salzsäure übergossen, nicht zu sehr brausen, und namentlich, mit reinem Zucker gemischt und zum Glühen erhitzt, kein Ammoniak entwickeln.

Anwendung. Der körnige Natronkalk dient als treffliches Absorptionsmittel für kohlensaures Gas, der sandige zur Analyse der stickstoffhaltigen organischen Körper. Die Theorie der Einwirkung auf dieselben wird unten erklärt werden.

5. Metallisches Kupfer.

Es dient bei der Analyse stickstoffhaltiger Körper zur Reduction etwa gebildeten Stickoxydgases.

Man wendet dasselbe entweder in der Form von Drehspänen, in der dichter Drahtspiralen oder in der kleiner aus dünnem Kupferblech dargestellter Rollen an. — Den Spiralen oder Rollen gibt man eine Länge von 7 bis 10 Cm. und macht sie so dick, dass sie sich eben in die Verbrennungsröhre einschieben lassen. — Um das metallische Kupfer vollkommen frei von Staub, Oxydüberzug und dergl. zu erhalten, glüht man es zuerst an der Luft in einem Tiegel, bis seine Oberfläche oxydirt ist, füllt es alsdann in eine Glas- oder Porzellanröhre, leitet einen ununterbrochenen Strom von trockenem Wasserstoffgas darüber und erhitzt, wenn alle atmosphärische Luft aus dem Entwickelungsapparat und der Röhre vertrieben ist, diese ihrer ganzen Länge nach zum Glühen. Erhitzt man früher, so explodirt natürlich der Apparat, je nach Umständen, ganz oder theilweise.

6. Kali.

a. Kalilauge.

Man bereitet sich nach der in der Anl. zur qual. Anal. für Natronlauge angegebenen Weise aus gereinigter Pottasche mit Hülfe von Kalkbrei Kalilauge (auf 1 Thl. Pottasche nimmt man 12 Thle. Wasser, — Kalk sind etwa $^2/_3$ Thle. erforderlich; derselbe wird mit seiner dreifachen Menge warmen Wassers zum Brei gelöscht), dampft die klar decantirte Lauge bis zu einem specifischen Gewichte von 1,27 bei raschem Feuer in einem eisernen Kessel ab, giesst sie noch etwas warm in eine Flasche, lässt sie bei gutem Verschluss derselben völlig absitzen, zieht die klare Lösung von dem Bodensatze ab und hebt sie zum Gebrauche auf.

b. Kalihydrat (gewöhnliches).

Man bedient sich am einfachsten des in Form von Stängelchen vor-

kommenden käuflichen Kalihydrates. — Will man dasselbe selbst bereiten, so dampft man die sub a. genannte Lauge in einem silbernen Kesselchen bei starkem Feuer ein, bis das zurückbleibende, ölig fliessende Hydrat als Ganzes in weissen Nebeln zu verdampfen anfängt, giesst die geschmolzene Masse auf eine reine Eisenplatte aus, zerschlägt sie in Stückchen und hebt diese in wohlverschlossenem Glase zum Gebrauche auf.

c. Kalihydrat (mit Alkohol gereinigtes) s. qual. Anal. 13. Aufl. §. 34 b.

Anwendung. Die Kalilauge dient zur Absorption und somit zur Gewichtsbestimmung der Kohlensäure. In manchen Fällen wird ausser dem mit Kalilauge gefüllten Apparate noch ein mit Kalihydrat angefülltes Rohr zu Hülfe genommen. Des mit Alkohol gereinigten Kalihydrates, welches vollkommen frei von schwefelsaurem Kali ist, bedient man sich bei Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.

7. Chlorcalcium.

a. Gereinigtes abgedampftes.

Bereitung. Man digerirt den bei der Darstellung des Ammoniaks erhaltenen, aus basischem Chlorcalcium bestehenden Rückstand mit warmem Wasser, oder stellt durch Auflösen von kohlensaurem Kalk oder Kalkhydrat in verdünnter roher Salzsäure eine Lösung von rohem Chlorcalcium dar. Man digerirt dieselbe zunächst, wenn erforderlich, mit etwas Kalkhydrat, so dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt und fügt dann etwas Schwefelcalcium zu, so zwar, dass nach längerem Digeriren damit eine abfiltrirte Probe durch Schwefelammonium nicht mehr dunkel gefärbt oder gefällt wird. Man filtrirt jetzt, macht die Flüssigkeit mit Salzsäure ganz schwach sauer, dampft in einer Porzellanschale ein, filtrirt von etwa ausgeschiedenem Schwefel ab, verdampft in einer Porzellanschale zur Trockne und setzt den Rückstand einige Stunden lang im Sandbade einer ziemlich starken Hitze (von etwa 200^0) aus. Die weisse poröse Masse, welche man auf diese Art erhält, ist $CaCl + 2$ aq.

b. Rohes geschmolzenes.

Bereitung. Man digerirt die wie in a. erhaltene unreine Chlorcalciumlösung mit etwas überschüssigem Kalkhydrat, filtrirt, neutralisirt mit Salzsäure genau, verdampft in einem eisernen Kessel zur Trockne, schmelzt den Rückstand in einem eisernen oder hessischen Tiegel, giesst die geschmolzene Masse aus, zerschlägt dieselbe und bewahrt sie in gut schliessenden Gläsern auf.

Anwendung. Das rohe geschmolzene Chlorcalcium dient zum Trocknen feuchter Gase, das gereinigte wendet man bei der Elementaranalyse zur Absorption und Bestimmung des aus dem Wasserstoff entstandenen Wassers an. Seine Lösung darf nicht alkalisch reagiren.

8. Saures chromsaures Kali.

Man reinigt das käufliche durch wiederholtes Umkrystallisiren, bis eine Probe, in Wasser gelöst, mit Chlorbaryum einen Niederschlag gibt, der sich in reiner Salzsäure vollkommen klar löst.

Eines solchen vollkommen schwefelsäurefreien Präparates bedarf man namentlich, wenn das Salz zur Oxydation organischer Körper zum Behufe der Bestimmung ihres Schwefelgehaltes dienen soll. Zu anderen Zwecken, z. B. zur Bestimmung des Kohlenstoffs organischer Körper durch Erhitzen derselben mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, kann man sich des einmal umkrystallisirten Salzes bedienen.

Dritter Abschnitt.

Die Formen und Verbindungen der Körper,

in

welchen sie von anderen abgeschieden, oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

§. 67.

So wie qualitative Analysen nicht unternommen werden können, ehe man das Verhalten der Körper zu den Reagentien kennt, so können quantitative Analysen nicht mit Erfolg ausgeführt werden, wenn man nicht mit den Verbindungen genau bekannt ist, in welche man die einzelnen Bestandtheile bringen will, um sie von anderen zu trennen und ihrem Gewichte nach zu bestimmen. Eine solche genaue Bekanntschaft erfordert aber, dass man erstens die Eigenschaften und zweitens die Zusammensetzung der Verbindungen kennt. Unter den Eigenschaften sind besonders ins Auge zu fassen: Das Verhalten zu Lösungsmitteln, das Verhalten an der Luft und das Verhalten beim Glühen. — Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass eine Verbindung sich um so besser zur Gewichtsbestimmung eignet, je unlöslicher sie ist und je weniger sie sich an der Luft oder in höherer Temperatur verändert.

Die Zusammensetzung eines Körpers wird entweder in Procenten oder in stöchiometrischen Formeln ausgedrückt; die letzteren machen es möglich, die Zusammensetzung der häufiger vorkommenden Verbindungen auf eine leichte Weise im Gedächtnisse zu behalten. Im folgenden Abschnitte ist die Zusammensetzung in der ersten Columne in Zeichen, in der zweiten in Aequivalentzahlen ($H = 1$), in der dritten in Procenten angegeben. — Eine Verbindung eignet sich in Betracht ihrer Zusammensetzung um so besser zur Gewichtsbestimmung eines Körpers, je geringer die relative Menge des zu bestimmenden Körpers in der Verbindung ist, weil alsdann jeder Operationsfehler, jeder Verlust, jede Ungenauigkeit

beim Wägen sich auf eine grössere Masse vertheilt, und so der auf den zu bestimmenden Bestandtheil fallende Fehler um so geringer wird. Es eignet sich also, abgesehen von allen sonstigen Verhältnissen, Platinsalmiak besser zur Bestimmung des Stickstoffs als Salmiak, weil in 100 Theilen des ersteren nur 6,295, in 100 Theilen Salmiak aber 26,24 Theile Stickstoff enthalten sind.

Denken wir uns eine stickstoffhaltige Substanz. Wir analysiren sie und bekommen bei absolut genauer Arbeit aus 0,300 Grm. 1,000 Grm. Platinsalmiak. — 100 Platinsalmiak enthalten 6,295 Theile Stickstoff, 1,000 demnach 0,06295 Theile. Diese sind geliefert von 0,300 Substanz, also enthalten 100 Theile derselben 20,983 Stickstoff.

Wir analysiren jetzt die Verbindung noch einmal und führen den Stickstoff in die Form von Salmiak über. Bei absolut genauer Arbeit erhalten wir von 0,300 Substanz 0,2399 Salmiak, entsprechend 0,06295 Stickstoff oder 20,983 Procent. — Nehmen wir jetzt an, wir hätten bei jeder der beiden Operationen einen Verlust von 10 Milligrammen gehabt, so werden wir im ersten Falle nicht 1,000, sondern 0,990 Platinsalmiak bekommen = 0,06232 Stickstoff. Hiernach berechnet sich der Procentgehalt der Substanz zu 20,77. Der Verlust beträgt sonach 20,983 weniger 20,770 = 0,213. Anstatt der oben angeführten 0,2399 Salmiak werden wir nach unserer Annahme nunmehr nur 0,2299 bekommen, entsprechend 0,0603 Stickstoff. Hieraus ergibt sich als Procentgehalt der Substanz 20,10 und sonach als Verlust 0,873.

Der gleiche Fehler verursacht also in Bezug auf den Stickstoffgehalt im einen Fall einen Verlust von 0,213, im anderen aber von 0,873 Procent.

Nachdem wir so allgemeinhin die Erfordernisse besprochen haben, welche eine Verbindung haben muss, wenn sie sich zur Gewichtsbestimmung eignen soll, gehen wir zu den betreffenden Verbindungen der einzelnen Körper über, führen aber, wie natürlich, nicht alle und jede an, die möglicher Weise zur Gewichtsbestimmung und Trennung dienen könnten, sondern nur diejenigen, welche dazu die geeignetsten sind und die sonach in der Praxis in der Regel in Anwendung kommen. — Der Natur der Sache nach werden die Verbindungen bei der Beschreibung der äusseren Form besonders in dem Zustande ins Auge gefasst, in welchem man sie bei der Analyse erhält. Bei Aufzählung der Eigenschaften wird auf die zu unserem besonderen Zwecke wissenswürdigen und wichtigen ausschliessliche Rücksicht genommen.

A. Die Formen und Verbindungen der Basen, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

Basen der ersten Gruppe.

§. 68.

1. Kali.

Die Verbindungen, in welchen das Kali am zweckmässigsten gewogen wird, sind:

Schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali, Chlorkalium, Kaliumplatinchlorid. Von anderen Körpern getrennt wird es zuweilen als Kieselfluorkalium.

a. *Das schwefelsaure Kali*, welches bei ungestörter Krystallisation meistens kleine, harte, gerade rhombische Prismen, zuweilen Combinationsgestalten vom Habitus sechsseitiger Pyramiden bildet, erhält man bei der Analyse als weisse Salzmasse. — Es löst sich etwas schwer in Wasser (1 Thl. erfordert 10 Thle. von 12⁰ C.), von reinem Alkohol wird es so gut wie nicht, von Schwefelsäure enthaltendem leichter aufgenommen (Vers. Nr. 6). Pflanzenfarben verändert es nicht, an der Luft ist es unveränderlich. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle unter Ausgabe von ein wenig (mechanisch eingeschlossen gewesenem) Wasser. Waren sie lange getrocknet worden, so ist die Decrepitation weniger heftig. In starker Glühhitze schmilzt das Salz ohne zu verdampfen und ohne Zerlegung. Setzt man es aber der Weissglühhitze aus, so verflüchtigt sich etwas schwefelsaures Kali und zugleich etwas Schwefelsäure, so dass der Rückstand alkalisch wird (Al. Mitscherlich*), Boussingault**). — Beim Glühen mit überschüssigem Salmiak geht das schwefelsaure Kali unter Aufschäumen in Chlorkalium über und zwar bei mehrmaliger Wiederholung vollständig (H. Rose).

Zusammensetzung:

KO ..	47,13 ..	54,09
SO_3 ..	40,00 ..	45,91
	87,13 ..	100,00

Das saure schwefelsaure Kali ($KO, SO_3 + HO, SO_3$), welches man

*) Journ. f. prakt. Chem. 83. 486. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 244.

stets erhält, wenn neutrales mit freier Schwefelsäure zur Trockne verdampft wird, ist in Wasser leicht löslich und schon in gelinder Hitze schmelzbar; es verliert beim Glühen die Hälfte seiner Schwefelsäure nebst dem basischen Wasser, jedoch schwierig, und erst bei andauerndem und sehr heftigem Glühen vollständig. Wird es aber in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon erhitzt (welche man auf die Weise leicht herstellt, dass man wiederholt in den schwach glühenden Tiegel, in welchem sich das doppeltschwefelsaure Kali befindet, Stückchen reines kohlensaures Ammon wirft und den Deckel auflegt), so geht das saure Salz leicht und schnell in das neutrale über. Ist das zuvor leicht schmelzbare Salz bei schwacher Rothglühhitze völlig starr und fest geworden, so ist die Umwandlung beendigt.

b. Das *salpetersaure Kali* krystallisirt gewöhnlich in langen, gestreiften Prismen. Bei der Analyse erhält man es als weisse Salzmasse. Es löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist es so gut wie nicht, in Weingeist schwer löslich. — Es verändert Pflanzenfarben nicht, an der Luft ist es unveränderlich. — Beim Erhitzen schmilzt es noch weit unter der Rothglühhitze ohne Veränderung und Gewichtsverlust. Bei stärkerem Erhitzen geht es unter Ausgeben von Sauerstoff in salpetrigsaures Kali und bei sehr heftigem Glühen unter Entwickelung von Sauerstoff- und Stickgas in kaustisches Kali über. Beim Glühen mit Salmiak oder im Strom trocknen Chlorwasserstoffgases geht es leicht und vollständig in Chlorkalium über. Mit überschüssiger Oxalsäure wiederholt abgedampft, geht es vollständig in oxalsaures Kali, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure wiederholt (4 bis 6 Mal) abgedampft, vollständig in Chlorkalium über.

Zusammensetzung:

KO	47,13	46,58
NO_5	54,04	53,42
	101,17	100,00

c. Das *Chlorkalium* krystallisirt in, oft säulenförmig verlängerten, Würfeln, selten in Octaëdern, bei der Analyse erhält man es entweder in der ersten Form oder als krystallinische Masse. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässeriger Salzsäure. In absolutem Alkohol ist es kaum, in Weingeist ziemlich schwer löslich. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. An der Luft ist es unveränderlich. Beim Erhitzen verknistert es (wenn es nicht lange getrocknet worden) unter Ausgabe von etwas (mechanisch eingeschlossen gewesenem) Wasser. In dunkler Rothglühhitze schmilzt es ohne Veränderung und Gewichtsverlust, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen und zwar um so schwieriger, je vollständiger die Luft abgehalten ist. — (Vers. Nr. 7.) Mit überschüssiger Oxalsäurelösung wiederholt abgedampft, geht es in oxalsaures, mit überschüssiger Salpetersäure abgedampft, leicht

und vollständig in salpetersaures Kali über. — Beim Glühen mit oxalsaurem Ammon bilden sich kohlensaures Kali und Cyankalium in sehr merklicher Menge.

Zusammensetzung:

K	39,13	52,46
Cl	35,46	47,54
	74,59	100,00

d. Das *Kaliumplatinchlorid* stellt entweder kleine röthlich gelbe Octaëder oder ein citronengelbes Pulver dar. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. In absolutem Alkohol ist es kaum, in wässerigem Weingeist schwer löslich. 1 Thl. bedarf 12083 Thle. absoluten Alkohols, 3775 Thle. Spiritus von 76 Proc. — 1053 Thle. von 55 Proc. (Vers. Nr. 8 a.). Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt die Löslichkeit merklich (Vers. Nr. 8 b.). In kaustischem Kali löst es sich vollständig zu einer gelben Flüssigkeit. An der Luft und bei 100° C. ist es unveränderlich. Bei heftigem Glühen entweicht alles an Platin gebunden gewesene Chlor, metallisches Platin und Chlorkalium bleiben zurück; aber selbst nach langem Schmelzen bleibt etwas Kaliumplatinchlorid unzersetzt. — Beim Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas oder unter Zusatz von etwas Oxalsäure erfolgt die Zersetzung leicht und vollständig. — Nach Andrews enthält das Kaliumplatinchlorid, selbst bei einer 100° C. bedeutend übersteigenden Temperatur getrocknet, noch 0,0055 seines Gewichtes an Wasser.

Zusammensetzung:

K	39,13	16,03
Pt	98,59	40,39
3 Cl	106,38	43,58
	244,10	100,00

K Cl	74,59	30,56
$PtCl_2$	169,51	69,44
	244,10	100,00

e. Das *Kieselfluorkalium* erhält man beim Vermischen einer Kalisalzlösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure in Gestalt eines durchscheinenden, irisirenden Niederschlages, der sich vermehrt und vollständig abscheidet, wenn man der Flüssigkeit ein gleiches Volum starken Weingeistes zumischt. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit schwachem Weingeist und Trocknen stellt dasselbe ein zartes, weisses Pulver dar. Es löst sich schwer in kaltem, weit leichter in siedendem Wasser, nicht oder nur in höchst geringer Menge in einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und starkem Weingeist, aber wesentlich mehr dann, wenn freie Säuren, namentlich Salzsäure oder Schwefelsäure, in grösserer Menge zugegen sind. Setzt man zu der siedenden wässerigen Lösung des Kieselfluorkaliums Kalilauge, so setzen sich beide nach der Formel um: $KFl, SiFl_2 + 2(HO, KO) = 3KFl + SiO_2 + 2HO$; an Stelle der sauren Flüssigkeit erhält man somit eine neutrale (Grundlage zur maassanalytischen Bestimmung des Kalis nach Stolba). Bei anfangendem Glühen schmilzt das Kieselfluorkalium, liefert Kieselfluorgas und hinterlässt Fluorkalium.

§. 69.

2. Natron.

Das Natron wird in der Regel gewogen als:
Schwefelsaures Natron, salpetersaures Natron, Chlornatrium oder kohlensaures Natron. Von Kali getrennt wird es namentlich als Natriumplatinchlorid, von anderen Körpern zuweilen als Kieselfluornatrium.

a. Das wasserfreie neutrale *schwefelsaure Natron* stellt ein weisses Pulver oder eine weisse, leicht zerreibliche Masse dar. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, etwas mehr bei Gegenwart von freier Schwefelsäure, leichter in wässerigem Weingeist (Vers. Nr. 9). Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent. An feuchter Luft zieht es langsam Wasser an (Vers. Nr. 10). Bei gelinder Hitze verändert es sich nicht, bei starker Rothglühhitze schmilzt es ohne Zersetzung oder Gewichtsverlust. In Weissglühhitze nimmt es durch Verflüchtigung von unzersetztem Salze und von Schwefelsäure an Gewicht ab (Al. Mitscherlich, Boussingault). — Mit überschüssigem Salmiak geglüht, verhält es sich wie schwefelsaures Kali.

Zusammensetzung:

NaO . . .	31,04 . .	43,69
SO_3 . . .	40,00 . .	56,31
	71,04 . .	100,00

Das saure schwefelsaure Natron ($NaO, SO_3 + HO, SO_3$), welches man stets erhält, wenn neutrales mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft wird, schmilzt schon bei gelinder Hitze. Es kann nach der beim sauren schwefelsauren Kali angeführten Methode leicht in neutrales Salz verwandelt werden.

b. Das *salpetersaure Natron* krystallisirt in stumpfen Rhomboëdern. Bei der Analyse erhält man es meistens als formlose Salzmasse. — Es löst sich leicht in Wasser, von absolutem Alkohol wird es so gut wie nicht, von Weingeist kaum aufgenommen. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. An der Luft ist es unter gewöhnlichen Umständen unveränderlich, an sehr feuchter zieht es Wasser an. Es schmilzt, weit unter der Rothglühhitze, ohne Zerlegung (vergl. Vers. Nr. 11), bei höherer Temperatur wird es wie das salpetersaure Kali (§. 68 b.) zerlegt. Mit Salmiak oder in Chlorwasserstoffgas geglüht und mit Oxalsäurelösung oder wässeriger Salzsäure abgedampft, verhält es sich wie das entsprechende Kalisalz. Die Umsetzung mit wässeriger Salzsäure gelingt leichter, d. h. schon bei weniger häufigem Abdampfen, als es bei dem salpetersauren Kali der Fall ist (v. Baumhauer*).

*) Journ. f. prakt. Chem. 78. 213.

Zusammensetzung:

NaO	31,04	36,48
NO_5	54,04	63,52
	85,08	100,00

c. Das *Chlornatrium* krystallisirt in Würfeln, Octaëdern und in hohlen quadratischen Pyramiden. Bei Analysen bekommt man es häufig als formlose Masse. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässeriger Salzsäure; von absolutem Alkohol wird es kaum, von Weingeist schwer gelöst; 100 Thle. Weingeist von 75 Proc. lösen bei 15° C. 0,7 Thle. (Wagner). Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent. An der etwas feuchten Luft zieht es langsam Wasser an (Vers. Nr. 12). Beim Erhitzen decrepitirt es, wenn es nicht lange getrocknet worden, unter Ausgabe von etwas, mechanisch eingeschlossen gewesenem, Wasser. In der Rothglühhitze schmilzt es ohne Zerlegung, in der Weissglühhitze (in offenen Gefässen schon in heller Rothglühhitze) verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen (vergl. Vers. Nr. 13). Wirkt eine Kohlenwasserstoffflamme auf schmelzendes Chlornatrium, so entweicht Chlorwasserstoff und es entsteht etwas kohlensaures Natron. Beim Abdampfen mit Oxalsäure oder Salpetersäure, sowie beim Glühen mit oxalsaurem Ammon verhält sich Chlornatrium wie das entsprechende Kalisalz.

Zusammensetzung:

Na	23,04	39,38
Cl	35,46	60,62
	58,50	100,00

d. Das wasserfreie *kohlensaure Natron* stellt ein weisses Pulver oder eine weisse, leicht zerreibliche Masse dar. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässerigem Ammon (Margueritte). Von Alkohol wird es nicht aufgenommen. Es reagirt stark alkalisch. An der Luft zieht es langsam Wasser an. Bei mässigem Glühen bis zum beginnenden Schmelzen nimmt es kaum, bei längerem Schmelzen aber erheblich an Gewicht ab (Vers. Nr. 14).

Zusammensetzung:

NaO	31,04	58,52
CO_2	22,00	41,48
	53,04	100,00

e. Das *Natriumplatinchlorid* krystallisirt mit 6 Aeq. Wasser (NaCl, $PtCl_2 + 6$ aq.) in hellgelben, durchsichtigen, prismatischen Krystallen, welche sich sowohl in Wasser, als auch in Weingeist leicht lösen.

f. Das Kieselfluornatrium gleicht in seinen Eigenschaften dem Kieselfluorkalium, es hat analoge Zusammensetzung und setzt sich mit Alkalien in gleicher Weise um. In Wasser und auch in wässerigem Weingeist löst es sich erheblich leichter als das Kieselfluorkalium.

§. 70.

3. Ammon.

Die Verbindungen, in welchen das Ammon am zweckmässigsten gewogen wird, sind:

Chlorammonium und Ammoniumplatinchlorid. Statt des letzteren wägt man häufig auch das daraus durch Glühen erhaltene metallische Platin.

Unter gewissen Umständen wird das Ammon auch aus dem Volum des daraus abgeschiedenen Stickgases und häufig durch Sättigen des in Freiheit gesetzten Ammoniaks mit titrirter Säure bestimmt.

a. Das *Chlorammonium* krystallisirt in Würfeln, Octaëdern oder, und zwar am häufigsten, in federartigen Krystallen. Bei der Analyse erhält man es stets als weisse Salzmasse. Es löst sich leicht in Wasser, in Weingeist ist es schwer löslich. Es verändert Pflanzenfarben nicht und ist luftbeständig. Dampft man eine Salmiaklösung im Wasserbade ab, so verliert sie ein wenig Ammoniak und wird schwach sauer. Der Gewichtsverlust, welcher dadurch entsteht, ist sehr unbedeutend (vergl. Vers. Nr. 15). Bei 100° C. verliert der Salmiak nichts oder wenigstens fast nichts an seinem Gewichte (vergl. dieselbe Nr.). Bei höherer Temperatur verdampft er leicht und ohne Zerlegung.

Zusammensetzung:

NH_4	18,04	33,72	NH_3	17,04	31,85
Cl	35,46	66,28	ClH	36,46	68,15
	53,50	100,00		53,50	100,00

100 Theile Chlorammonium entsprechen 48,67 Theilen Ammoniumoxyd.

b. Das *Ammoniumplatinchlorid* stellt entweder ein schweres citronengelbes Pulver dar, oder es bildet hochgelb gefärbte, kleine, harte, octaëdrische Krystalle. Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich. Von absolutem Alkohol erfordert es 26535 Thle., von 76procentigem Weingeist 1406 Thle., von 55procentigem 665 Thle. zur Lösung. Gegenwart von freier Säure befördert seine Löslichkeit merklich (Vers. Nr. 16). An der Luft und bei 100° C. ist es unveränderlich, zwischen 100 und 125° verliert es noch etwas Wasser. Beim Glühen entweicht Chlor und Chlorammonium, das Platin bleibt metallisch in Form einer porösen Masse (Platinschwamm) zurück. Erhitzt man jedoch irgendwie rasch, so werden Platintheilchen von den Dämpfen fortgeführt und verplatiniren den Deckel des Tiegels, in dem man erhitzt. Die Eigenschaften des metallischen Platins siehe §. 89 a.

Zusammensetzung:

NH_4	18,04	8,09	NH_4Cl	53,50	23,99
Pt	98,59	44,21	$PtCl_2$	169,51	76,01
3 Cl	106,38	47,70		223,01	100,00
	223,01	100,00			

NH_3	17,04	7,64	N	14,04	6,295
ClH	36,46	16,35	H_4	4,00	1,794
$PtCl_2$	169,51	76,01	Cl_3	106,38	47,702
	223,01	100,00	Pt	98,59	44,209
				223,01	100,00

100 Theile Ammoniumplatinchlorid entsprechen 11,677 Theilen Ammoniumoxyd.

c. Das *Stickgas* ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses, mit Luft ohne Färbung mischbares, gegen Pflanzenfarben indifferentes Gas von 0,97137 specif. Gewicht (Luft = 1) (Regnault). — 1 Liter (1 Cubikdecimeter) Gas wiegt bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck 1,25617 Grm. In Wasser ist es schwer löslich. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0° und 0,76 Druck, 0,02035, bei 10° C. 0,01607, bei 15° C. 0,01478 Volumina Stickgas (Bunsen).

Basen der zweiten Gruppe.

§. 71.

1. Baryt.

Die Formen, welche wir, als zur Bestimmung des Baryts dienlich, kennen lernen müssen, sind:

Schwefelsaurer Baryt, kohlensaurer Baryt und Kieselfluorbaryum.

a. Der *schwefelsaure Baryt* stellt, künstlich erzeugt, ein feines, weisses Pulver dar. Es lässt sich, frisch gefällt, nicht leicht klar abfiltriren, namentlich wenn die Fällung kalt geschah und die Lösung weder Salzsäure noch Salmiak enthält. In heissem und kaltem Wasser löst sich der schwefelsaure Baryt so gut wie nicht (1 Theil bedarf mehr als 400000 Theile zur Lösung). Er reisst beim Niederfallen leicht andere Substanzen, welche in den Lösungen enthalten sind, aus denen er sich ausscheidet, mit nieder, namentlich salpetersauren Baryt, salpetersaure Alkalien, chlorsaure Alkalien, Eisenoxyd etc. Von den Verunreinigungen des schwefelsauren Baryts lassen sich manche entfernen, wenn man den Niederschlag glüht, dann mit Salzsäure befeuchtet, diese ver-

dampft und den Rückstand mit Wasser auswäscht, so z. B. chlorsaure Alkalien, andere aber, z. B. salpetersaure Alkalien, lassen sich auch durch solche Behandlung nicht entfernen *). Selbst wenn man eine Chlorbaryum-lösung mit überschüssiger Schwefelsäure fällt, enthält der Niederschlag Spuren von Chlorbaryum, die sich demselben auch mit siedendem Wasser nicht entziehen lassen, die aber von Salpetersäure aufgenommen werden (Siegle). Kalte verdünnte Säuren lösen zwar geringe, aber doch sehr merkliche Mengen von schwefelsaurem Baryt, so z. B. 1000 Thle. Salpetersäure von 1,032 specif. Gew. 0,062 Thle. (Calvert), so 1000 Thle. einer 3 Proc. HCl enthaltenden Salzsäure 0,06 Thle. BaO, SO_3*), kalte concentrirte Säuren lösen bedeutend mehr, so 1000 Thle. Salpetersäure von 1,167 specif. Gew. 2 Thle. BaO, SO_3 (Calvert), — auch kochende Salzsäure löst merklich, so nahmen 230 CC. Salzsäure von 1,02 specif. Gew. mit 0,679 Grm. schwefelsaurem Baryt $^1/_4$ Stunde siedend 0,048 Grm. auf. Von den Säuren am wenigsten lösend wirkt die Essigsäure; so lösten 80 CC. derselben von 1,02 specif. Gew. $^1/_4$ Stunde mit 0,4 Grm. BaO, SO_3 siedend 0,002 Grm. (Siegle). Freies Chlor erhöht die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts beträchtlich (O. L. Erdmann), namentlich aber wirken manche Salze der Fällbarkeit des Baryts durch Schwefelsäure entgegen. Ich habe dies schon früher bei Chlormagnesium beobachtet, in merklichem Grade ist es bei salpetersaurem Ammon (Mittentzwey), überhaupt salpetersauren Alkalien*) und in besonders hohem Grade bei citronensauren Alkalien (Spiller) der Fall. Bei Zusatz von Salzsäure entsteht im letzten Falle der Niederschlag. — Enthält eine Flüssigkeit Metaphosphorsäure, so kann daraus Baryt durch Schwefelsäure nicht oder nur unvollkommen gefällt werden; auch ist der entstehende Niederschlag nicht rein, sondern phosphorsäurehaltig (Scheerer, Rube). In concentrirter Schwefelsäure löst sich der schwefelsaure Baryt in ziemlicher Menge, beim Verdünnen der Lösung scheidet er sich wieder aus. — In einer siedenden concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon (1 : 4) löst sich der schwefelsaure Baryt so gut wie nicht. — An der Luft, bei 100^0 und in mässiger Glühhitze ist der schwefelsaure Baryt völlig unveränderlich. In heftiger Weissglühhitze aber verliert er Schwefelsäure (Boussingault**). Beim Glühen mit Kohle oder bei Einwirkung reducirender Gase in der Glühhitze geht er verhältnissmässig leicht, aber meist nur theilweise, in Schwefelbaryum über. Mit Salmiak geglüht, wird derselbe unvollständig zersetzt. Kalte Lösungen von doppeltkohlensauren Alkalien oder von kohlensaurem Ammon zersetzen den schwefelsauren Baryt nicht oder richtiger, fast nicht, kalte Lösungen einfach-kohlensaurer fixer Alkalien wenig, kochende bei wiederholter Einwirkung endlich vollständig (H. Rose). Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt er sich leicht.

*) Vergl. meine Abhandlung über die Bestimmung der Schwefelsäure, Zeitschr. f. anal. Chemie 9. 62. — **) Ebendas. 7. 244.

Zusammensetzung:

BaO	76,5	65,67
SO_3	40,0	34,33
	116,5	100,00

b. Der *kohlensaure Baryt* stellt, künstlich erhalten, ein weisses Pulver dar. Er löst sich in 14137 Theilen kalten und 15421 kochenden Wassers (Vers. Nr. 17), ungleich leichter in Lösungen von Chlorammonium oder salpetersaurem Ammon. Aus den durch diese Salze vermittelten Lösungen wird er jedoch (aber nicht vollständig) wieder niedergeschlagen durch kaustisches Ammon. Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, löst ihn zu doppelt-kohlensaurem Salz. In Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, ist er fast unlöslich; 1 Theil erfordert etwa (vergl. Vers. Nr. 18) 141000 Theile. Seine Lösung in Wasser reagirt ganz schwach alkalisch. Citronensaure und metaphosphorsaure Alkalien verhindern oder beeinträchtigen die Fällung des Baryts durch kohlensaures Ammon. — An der Luft und beim Rothglühen ist er unveränderlich. *Im heftigsten* Gebläsefeuer verliert er langsam alle Kohlensäure, es geschieht dies leichter beim Einwirken von Wasserdämpfen. Beim Glühen mit Kohle bildet sich kaustischer Baryt, während Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

BaO	76,5	77,67
CO_2	22,0	22,33
	98,5	100,00

c. Das *Kieselfluorbaryum* stellt kleine, harte und farblose Krystalle, oder (in der Regel) ein krystallinisches Pulver dar. Es löst sich in 3800 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser auf (Vers. Nr. 19). Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt seine Löslichkeit beträchtlich (Vers. Nr. 20), nicht minder Anwesenheit von Chlorammonium (1 Thl. Kieselfluorbaryum löst sich in 428 Thln. gesättigter, und 589 Thln. verdünnter Salmiaklösung, J. W. Mallet). — In Weingeist ist es fast ganz unlöslich. An der Luft und bei 100⁰ ist es unveränderlich, beim Glühen zerfällt es in Fluorsiliciumgas, welches entweicht, und in Fluorbaryum, welches zurückbleibt.

Zusammensetzung:

BaFl	87,5	62,72
$SiFl_2$	52,0	37,28
	139,5	100,00

Ba	68,5	49,10
Si	14,0	10,04
Fl_3	57,0	40,86
	139,5	100,00

§. 72.

2. Strontian.

Der Strontian wird entweder als schwefelsaurer oder als kohlensaurer Strontian bestimmt.

a. Der künstlich erhaltene *schwefelsaure Strontian* stellt ein weisses, bald schweres krystallinisches, bald voluminöses lockeres Pulver dar. Er löst sich in 6895 Thln. kalten und 9638 Thln. kochenden Wassers (Vers. Nr. 21), in Wasser, welches Schwefelsäure enthält, ist er weniger löslich und bedarf etwa 11000 bis 12000 Theile (Vers. Nr. 22), von kalter Salzsäure von 8,5 Proc. bedarf er 474 Thle., von kalter Salpetersäure von 4,8 Proc. 432 Thle., von kalter Essigsäure von 15,6 Proc. $\bar{A}, HO$ dagegen 7843 Thle. (Vers. Nr. 23). Er löst sich in den Lösungen von Chlorkalium und Chlormagnesium in mit der Concentration steigender Menge, auch in den Lösungen von Chlornatrium und Chlorcalcium und zwar bei mittlerer Concentration in grösster Menge (A. Virck*), durch Schwefelsäure wird er aus diesen Lösungen wieder gefällt. Metaphosphorsäure (Scheerer, Rube), sowie citronensaure Alkalien, nicht aber freie Citronensäure (Spiller) verhindern oder beeinträchtigen die Fällung des Strontians durch Schwefelsäure. In absolutem Alkohol, wie auch in wässerigem Weingeist ist schwefelsaurer Strontian fast völlig unlöslich, auch in einer siedenden Auflösung von schwefelsaurem Ammon (1 : 4) löst er sich so gut wie nicht. Pflanzenfarben verändert er nicht. An der Luft und bei Rothglühhitze ist er unveränderlich, in heftigster Glühhitze schmilzt er unter Verlust einer geringen Menge Schwefelsäure (M. Darmstadt**); bei sehr lange fortgesetztem heftigem Glühen entweicht alle Schwefelsäure (Boussingault***). Beim Glühen mit Kohle oder bei Einwirkung reducirender Gase in der Glühhitze geht er in Schwefelstrontium über. Die Lösungen des einfach- und doppelt-kohlensauren Kalis, Natrons und Ammons zerlegen schon bei gewöhnlicher Temperatur den schwefelsauren Strontian vollständig, auch wenn bedeutende Mengen schwefelsaurer Alkalien zugegen sind (H. Rose). Kochen beschleunigt die Zersetzung.

Zusammensetzung:

SrO	51,75	56,40
SO_3	40,00	43,60
	91,75	100,00

b. Der *kohlensaure Strontian* stellt, künstlich erhalten, ein weisses, zartes, lockeres Pulver dar. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 18045 Theilen Wasser (Vers. Nr. 24), Gegenwart von Ammon ver-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 473. — **) Ebendaselbst 6. 376. — ***) Ebendaselbst 7. 244.

mindert seine Löslichkeit (Vers. Nr. 25). In Lösungen von Salmiak und salpetersaurem Ammon löst er sich ziemlich leicht, er wird aber aus diesen Lösungen durch Ammon und kohlensaures Ammon wieder gefällt, und zwar vollständiger als der kohlensaure Baryt. Kohlensäurehaltiges Wasser löst ihn zu doppelt-kohlensaurem Salz. Er reagirt sehr schwach alkalisch. Citronensaure und metaphosphorsaure Alkalien verhindern oder beeinträchtigen die Ausfällung des Strontians durch kohlensaure Alkalien.

An der Luft und in Rothglühhitze ist er unschmelzbar, in heftigster Hitze schmilzt er und verliert allmählich seine Kohlensäure. Beim Glühen mit Kohle bildet sich kaustischer Strontian, während Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

SrO	51,75	70,17
CO_2	22,00	29,83
	73,75	100,00

§. 73.

3. Kalk.

Der Kalk wird entweder als schwefelsaurer, als kohlensaurer oder als reiner (ätzender) Kalk gewogen. Um ihn in letztere Formen zu bringen, wird er in der Regel als oxalsaurer Kalk gefällt.

a. Der wasserfreie *schwefelsaure Kalk* erscheint, künstlich erhalten, als lockeres, weisses Pulver. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 430, bei 100° in 460 Thln. Wasser (Poggiale). Salzsäure, Salpetersäure, Salmiak, schwefelsaures Natron und Kochsalz vermehren die Löslichkeit. Relativ leicht löst sich der schwefelsaure Kalk, namentlich bei gelindem Erwärmen, in einer wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron (Diehl), wie auch in einer siedenden Lösung von schwefelsaurem Ammon (1 : 4). Die wässerige Lösung des Gypses verändert Pflanzenfarben nicht. In Alkohol wie auch in Weingeist von 90 Proc. ist er fast absolut unlöslich. An der Luft zieht er langsam Wasser an, bei dunkler Rothglühhitze ist er unveränderlich, bei sehr heftiger Hellrothglühhitze schmilzt er, hierbei findet erheblicher Gewichtsverlust in Folge entweichender Schwefelsäure statt (Al. Mitscherlich*), bei längerem Weissglühen entweicht alle Schwefelsäure (Boussingault**). Mit Kohle oder unter Einwirkung reducirender Gase geglüht, geht er in Schwefelcalcium über. Von den Lösungen einfach- und zweifach-kohlensaurer Alkalien wird er noch leichter zersetzt, als der schwefelsaure Strontian.

Zusammensetzung:

CaO	28	41,18
SO_3	40	58,82
	68	100,00

*) Journ. f. prakt. Chem. 83. 487. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 244.

b. Der *kohlensaure Kalk* stellt, künstlich durch Fällung einer Kalksalzlösung mit kohlensaurem Ammon erhalten, anfangs einen lockeren amorphen Niederschlag, nach einiger Zeit aber ein weisses, feines, krystallinisches Pulver dar, welches unter dem Mikroskope bald die Kalkspath-, bald die Arragonitform zeigt. Er löst sich in Wasser sehr wenig. Kocht man denselben andauernd damit, so bleiben im Liter 0,034 Grm. (A. W. Hofmann), 0,036 Grm. (C. Weltzien) gelöst, somit erfordert 1 Theil 28500 Thle Wasser zur Lösung. Die Lösung reagirt kaum merklich alkalisch. Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, löst krystallinischen kohlensauren Kalk viel weniger (Vers. Nr. 26), 1 Theil erfordert etwa 65000 Theile. Diese Lösung wird durch kleesaures Ammon nicht gefällt. Auch amorpher kohlensaurer Kalk ist in ammonhaltigem Wasser viel unlöslicher als in reinem (Divers *). Salmiak und salpetersaures Ammon erhöhen seine Löslichkeit. Aus durch diese Salze vermittelten Lösungen wird er durch Ammon und kohlensaures Ammon gefällt, und zwar vollständiger als der kohlensaure Baryt. — Neutrale Kali- und Natronsalze, wie auch neutrale lösliche Kalk- und Magnesiasalze (Hunt), erhöhen seine Löslichkeit ebenfalls; völlig verhindert oder wesentlich beeinträchtigt wird die Ausfällung des Kalks durch kohlensaure Alkalien, wenn citronensaure (Spiller) oder metaphosphorsaure (Rube) Alkalien zugegen sind. — In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich kohlensaurer Kalk zu doppeltkohlensaurem Salz. — An der Luft, bei 100° und bei gelinder Glühhitze ist er unveränderlich, bei stärkerem Erhitzen verliert er allmählich seine Kohlensäure, bei Luftzutritt leichter als bei abgeschlossener Luft. Es gelingt mit Hülfe des Gasgebläses ohne Schwierigkeit, im offenen Platintiegel enthaltenen kohlensauren Kalk (etwa 0,5 Grm.) kaustisch zu brennen, mit einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge aber gelingt dies nicht vollständig (vergl. Vers. Nr. 27). Beim Glühen mit Kohle verliert er seine Kohlensäure weit leichter, indem sie als Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

CaO	28	56,00
CO_2	22	44,00
	50	100,00

c. Der *oxalsaure Kalk* stellt, aus heissen oder concentrirteren Lösungen gefällt, ein feines, weisses, aus unendlich kleinen undeutlichen Kryställchen bestehendes, in Wasser fast unlösliches Pulver dar. Betrachtet man die Oxalsäure als zweibasische Säure, so hat er die Formel 2 CaO, $C_4 O_6$ + 2 aq. — Aus kalten, äusserst verdünnten Lösungen sich abscheidend, erscheint er deutlicher krystallinisch und stellt dann ein Gemenge der Salze 2 CaO, $C_4 O_6$ + 2 aq. und 2 CaO, $C_4 O_6$ + 6 aq. dar (Souchay und Lenssen). Gegenwart von freier Oxalsäure und Essigsäure vermehrt die Löslichkeit um ein Geringes. Stärkere Säuren (Salzsäure, Salpeter-

*) Journ. of the chem. soc. 1870. Octoberheft S. 362.

säure) lösen den oxalsauren Kalk leicht, aus den Lösungen wird er durch Alkalien, wie auch (wenn der Ueberschuss der Säure nicht allzu gross ist) durch überschüssig zugesetzte oxalsaure oder essigsaure Alkalien ohne Zersetzung gefällt. In den Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum, Chlorcalcium und Chlorstrontium, selbst wenn dieselben heiss und concentrirt sind, löst sich der oxalsaure Kalk nicht, dagegen löst er sich leicht und in erheblichen Mengen in den heissen Lösungen der Salze, welche zur Magnesiagruppe gehören. Aus diesen Lösungen wird er durch einen Ueberschuss von oxalsauren Alkalien wieder niedergeschlagen (Souchay und Lenssen). Citronensaure (Spiller) und metaphosphorsaure (Rube) Alkalien hindern oder beeinträchtigen die Ausfällung des Kalks durch oxalsaure Alkalien. Beim Behandeln des oxalsauren Kalks mit den Lösungen vieler schwerer Metalle, z. B. des Kupferchlorids, salpetersauren Silberoxyds etc., setzt sich der oxalsaure Kalk um, es entsteht lösliches Kalksalz und ein Oxalat des schweren Metalloxydes, welches sich gleich oder später abscheidet (Reynoso). An der Luft und bei 100⁰ ist der oxalsaure Kalk unveränderlich, bei letzterer Temperatur getrocknet hat er immer folgende Zusammensetzung (Vers. Nr. *28, auch* Souchay und Lenssen, Annal. der Chem. und Pharm. 100. 322):

2 CaO . . .	56 . .	38,36
C_4O_6 . . .	72 . .	49,32
2 aq. . . .	18 . .	12,32
	146 . .	100,00

Bei 205⁰ verliert der oxalsaure Kalk sein Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, bei einer etwas höheren, noch kaum an die dunkle Rothglühhitze reichenden Temperatur zerfällt das entwässerte Salz ohne eigentliche Kohleabscheidung in Kohlenoxyd und kohlensauren Kalk. Das vorher schneeweisse Pulver nimmt auch im Zustande höchster Reinheit vorübergehend eine graue Farbe an. Bei fortdauerndem Erhitzen verschwindet dieselbe wieder. Hat man den oxalsauren Kalk in zusammenhängenden Stückchen, wie man ihn erhält, wenn er auf einem Filter getrocknet wird, so kann man an dem erwähnten Dunklerwerden den Beginn und Verlauf der Zersetzung deutlich beobachten. Bei vorsichtig geleitetem Erhitzen enthält der Rückstand keine Spur kaustischen Kalk. Wasserhaltiger oxalsaurer Kalk rasch dunkler Rothgluth ausgesetzt, zersetzt sich unter weit stärkerer Kohleabscheidung. — Beim Glühen über dem Gasgebläse geht der oxalsaure Kalk in Aetzkalk über.

d. Der *Aetzkalk*, wie man denselben bei Analysen durch anhaltendes, heftiges Glühen von oxalsaurem oder kohlensaurem Kalk erhält, erscheint als ein weisses, unschmelzbares, beim Glühen unveränderliches Pulver. Derselbe zieht beim Stehen an der Luft zwar Wasser und Kohlensäure an, aber so langsam, dass dadurch ein genaues Wägen nicht erschwert wird (Vers. Nr. 29). Beim Uebergiessen mit wenig Wasser bildet sich unter starker Erhitzung Kalkhydrat, welches beim Glühen das Hydrat-

wasser wieder leicht und vollständig abgibt. In verdünnter Salzsäure löst sich reiner Aetzkalk ohne Aufbrausen, aber unter Erwärmung auf

§. 74.

4. Magnesia.

Die Magnesia wird entweder als schwefelsaure, als pyrophosphorsaure oder als reine Magnesia gewogen. Zur Ueberführung in pyrophosphorsaures Salz fällt man sie als basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia.

a. Die wasserfreie *schwefelsaure Magnesia* stellt eine weisse, undurchsichtige Masse dar. Sie löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist sie so gut wie unlöslich, von wässerigem wird sie etwas aufgenommen. Pflanzenfarben verändert sie nicht. An der Luft zieht sie rasch Wasser an. Bei mässiger Glühhitze erleidet sie keine, bei ziemlich heftiger eine partielle Zerlegung. Sie verliert dabei einen Theil ihrer Säure und löst sich alsdann in Wasser nicht mehr vollständig auf. Mittelst des Gasgebläses gelingt es ziemlich leicht, aus kleineren Mengen von schwefelsaurer Magnesia alle Schwefelsäure auszutreiben. (Vers. Nr. 30.) Mit Salmiak geglüht, zersetzt sich die schwefelsaure Magnesia nicht.

Zusammensetzung:	MgO . . .	20 . .	33,33
	SO_3	40 . .	66,67
		60 . .	100,00

b. Die *basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia* stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 15293 Theilen kaltem Wasser (Vers. Nr. 31). In Ammon enthaltendem Wasser ist sie viel unlöslicher, 1000 Grm. eines solchen, welches 1 Thl. Ammonflüssigkeit auf 3 Thle. Wasser enthielt, lösten nur eine 0,004 Grm. pyrophosphorsaurer Magnesia entsprechende Menge (Kissel*), wesentlich mehr löst sich, wenn gleichzeitig Chlorammonium vorhanden ist; so lösten bei einem Versuche Kissel's 1000 Grm., enthaltend 18 Grm. Salmiak, eine 0,011 Grm. pyrophosphorsaurer Magnesia entsprechende Menge. Anwesenheit von überschüssiger schwefelsaurer Magnesia vermindert die Löslichkeit in ammoniakhaltigem Wasser, auch bei Anwesenheit von Salmiak, so sehr, dass die in 1000 Grm. Flüssigkeit gelöst bleibende Menge der phosphorsauren Ammon-Magnesia nicht mehr bestimmbar ist (Kissel), der Niederschlag enthält dann, namentlich wenn nicht viel Salmiak zugegen und der Ueberschuss der schwefelsauren Magnesia gross ist, leicht etwas Magnesiahydrat oder basisch schwefelsaure Magnesia (Kubel**), Kissel), — auch phosphorsaures Natron vermindert die Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia in Salmiak und Ammon enthaltendem Wasser und zwar etwa in demselben Maasse wie schwefelsaure Magnesia (W. Heintz***). In Säuren, selbst Essigsäure, löst sich die phosphor-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 173. **) Ebendaselbst 8. 125. ***) Ebendaselbst 9. 16.

saure Ammon-Magnesia leicht. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $2\,MgO, NH_4O, PO_5 + 12$ aq. ausgedrückt. Beim Trocknen bei 100° entweichen 10 Aeq. Wasser, beim Glühen entweicht alles Wasser nebst dem Ammon, $2\,MgO, PO_5$ bleibt zurück. Erhitzt man jetzt etwas stärker, so tritt, wenn die phosphorsaure Ammon-Magnesia rein war, ein durch die ganze Masse fortschreitendes Erglühen ein, ohne dass sich dabei das Gewicht des Rückstandes verändert. Das Erglühen wird beeinträchtigt, oder auch ganz verhindert, wenn dem Niederschlage kleine Mengen von Kalksalzen, von anderweitigen Magnesiasalzen oder von Kieselsäure beigemengt sind. Es ist nicht Folge des Uebergangs der gewöhnlichen Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure, sondern der Umwandlung der krystallinischen Substanz in zusammengesinterte amorphe (O. Popp*). — *Löst* man phosphorsaure Ammon-Magnesia in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure und versetzt die Flüssigkeit mit Ammon, so wird die Verbindung wieder so vollständig niedergeschlagen, als es der Löslichkeit des Salzes in Ammon, beziehungsweise Ammon und Ammonsalz, enthaltendem Wasser entspricht.

c. Die *pyrophosphorsaure Magnesia* stellt eine weisse, oft ein wenig *ins Graue spielende* Masse dar. Sie ist in Wasser kaum, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich, an der Luft und beim Rothglühen unveränderlich, in sehr heftiger Hitze ohne Zerlegung schmelzbar. In Weissglühhitze der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt, entsteht $3\,MgO, PO_5$, während PH_3, P und PO_3 entweichen, $3\,(2\,MgO, PO_5) = 2\,(3\,MgO, PO_5) + PO_5$ (H. Struve**). Feuchtes Curcumapapier verändert pyrophosphorsaure Magnesia nicht, ebensowenig geröthetes Lackmuspapier. — Löst man dieselbe in Salzsäure oder Salpetersäure, setzt Wasser zu, kocht anhaltend und fällt dann mit Ammon im Ueberschuss, so erhält man einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia, welcher, geglüht, nicht eben so viel $2\,MgO, PO_5$ liefert, als man angewendet hatte; der Verlust beträgt nech Weber***) 1,3 bis 2,3 Proc. — Meine Versuche (Nr. 32) bestätigen dies und zeigen, unter welchen Umständen der Verlust am geringsten ist. Durch andauerndes Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali wird die pyrophosphorsaure Magnesia vollständig zerlegt und die Phosphorsäure in den dreibasischen Zustand übergeführt. Behandelt man daher die geschmolzene Masse mit Salzsäure, fügt Wasser und Ammon zu, so erhält man beim Glühen des Niederschlages die ganze Menge wieder. — Verdampft man die Lösung von pyrophosphorsaurer Magnesia in Salpetersäure zur Trockne, so bleibt ein weisser Rückstand; erhitzt man denselben etwas stärker, so wird derselbe unter gleichzeitiger Bildung von etwas Untersalpetersäure zimmtfarben, beim Erkalten gelbweiss. Bei stärkerem Erhitzen bis zur beginnenden dunklen Rothgluth findet eine rasch verlaufende Zersetzung statt und unter erneuerter Bildung von

*) Zeitschr. f. Chem. 1870, Bd. 13. S. 305. — **) Journ. f. prakt. Chem. 79. 349. — ***) Pogg. Ann. 73. 146.

Untersalpetersäure erhält man rein weisse pyrophosphorsaure Magnesia Durch die rasche Gasentwickelung kann bei unvorsichtigem Erhitzen durch Verstäuben Verlust entstehen (E. Luck).

Zusammensetzung:

PO_5	71,00	63,96
$2\,MgO$	40,00	36,04
	111,00	100,00

d. Die *reine Magnesia* stellt ein weisses, leichtes, lockeres Pulver dar. Sie löst sich in 55368 Theilen kaltem und in der gleichen Menge kochendem Wasser (Vers. Nr. 33). Die Lösungen reagiren sehr schwach alkalisch. In Salzsäure und anderen Säuren löst sie sich ohne Gasentwickelung. Die Magnesia löst sich ferner leicht und in Menge in den Lösungen neutraler Ammonsalze, auch in den Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium (Vers. Nr. 34), wie von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron (Rob. Warington jun.) ist sie löslicher als in Wasser. An der Luft zieht Magnesia langsam Kohlensäure und Wasser an. In starker Rothglühhitze bleibt sie unverändert und nur bei den höchsten Hitzgraden schmilzt sie oberflächlich.

Zusammensetzung:

Mg	12	60,00
O	8	40,00
	20	100,00

Basen der dritten Gruppe.

§. 75.

1. Thonerde.

Die Thonerde wird in der Regel als Hydrat, zuweilen als basisch essigsaure oder basisch ameisensaure Thonerde gefällt und stets im reinen Zustande gewogen.

a. Das *Thonerdehydrat* stellt, aus der Lösung eines Thonerdesalzes durch ein Alkali frisch gefällt, einen durchscheinenden Niederschlag dar, welcher — bei 100° C. getrocknet — die Formel Al_2O_3, $3\,HO$ hat. Der Niederschlag hält immer kleine Antheile der Säure, an welche die Thonerde gebunden war, wie auch des Alkalis, durch welches sie abgeschieden wurde, zurück und lässt sich durch Auswaschen nur schwierig davon befreien. Es ist in reinem Wasser unlöslich, in Kali, Natron und Aethylammin (Sonnenschein) leicht löslich, in Aetzammon schwer, in kohlensaurem Ammon nicht löslich. Die Löslichkeit desselben in Aetzammon wird durch gleichzeitig anwesende Ammonsalze sehr gemindert (Vers. Nr. 35). Die Richtigkeit meiner Angaben, welche ich auf die bei Ausarbeitung der ersten Auflage angestellten und sub 35 mitgetheilten Versuche stützte, ist später durch eine umfassendere Arbeit von Malaguti und Durocher (Annal. de Chim. et de Phys. 3 Ser. 17. 421), sowie durch

eine weitere, welche mein früherer Assistent, Herr J. Fuchs, ausführte, vollkommen bestätigt worden. Die ersteren geben weiter an, dass, wenn man eine Thonerdelösung mit Schwefelammonium fälle, die Flüssigkeit, auch wenn man sie schon nach 5 Minuten abfiltrire, frei von Thonerde sei. — Fuchs fand dies nicht bestätigt (Vers. Nr. 36). — Das Thonerdehydrat löst sich, frisch gefällt, in Salzsäure oder Salpetersäure leicht; nach dem Abfiltriren oder auch nach längerem Stehen unter der Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde, dagegen löst es sich in den oben genannten Säuren viel schwieriger und nur bei längerem Digeriren auf. Es schwindet beim Trocknen sehr zusammen, und stellt alsdann entweder eine harte, durchscheinende, gelbliche, oder eine weisse, erdige Masse dar. Beim Glühen verliert es sein Wasser, häufig unter geringer Decrepitation, immer unter starker Volumverminderung.

Das aus einer Auflösung von Thonerde in Kali- oder Natronlauge durch Chlorammonium gefällte Thonerdehydrat ist milchweiss, weniger durchscheinend, dichter und leichter auszuwaschen, auch viel weniger löslich in Ammon als das zuvor besprochene; es hat, bei 100° getrocknet, *die Formel* Al_2O_3, 2 HO (J. Löwe*).

b. *Die nach* a. durch Glühen des Hydrats erhaltene *Thonerde* erscheint nach mässigem Glühen als eine lockere, zart anzufühlende Masse, sehr heftig geglüht stellt sie harte zusammengebackene Stückchen dar. In heftigster Weissglühhitze schmilzt sie zu einem klaren Glase. Die geglühte Thonerde löst sich in verdünnten Säuren sehr schwierig, in rauchender Salzsäure bei längerem Digeriren in der Wärme langsam aber vollständig auf. Ziemlich leicht und rasch löst sie sich, wenn man sie erst mit einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser erhitzt und später, zur Lösung der gebildeten schwefelsauren Thonerde, Wasser zufügt (A. Mitscherlich**). Im Wasserstoffgasstrom geglüht bleibt Thonerde unverändert. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, wird sie aufgeschlossen, so dass sich der Rückstand dann leicht in Wasser löst. Beim Glühen der Thonerde mit Salmiak entweicht Chloraluminium; es gelingt aber nicht, eine vollständige Verflüchtigung derselben zu bewerkstelligen (H. Rose). Schmelzt man Thonerde mit der zehnfachen Menge kohlensauren Natrons bei sehr hoher Temperatur, so entsteht in Wasser lösliches Natron-Aluminat (R. Richter). Reine Thonerde auf feuchtes rothes Lackmuspapier gelegt, bläut dasselbe nicht.

Zusammensetzung:

2 Al	27,50	53,40
3 O	24,00	46,60
	51,50	100,00

c. Versetzt man die Lösung eines Thonerdesalzes mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Ammon, bis der entstehende Niederschlag beim

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 350. — **) Journ. f. prakt. Chemie 81. 110.

Umrühren nur eben noch verschwindet, fügt essigsaures Natron oder essigsaures Ammon in reichlicher Menge zu und kocht einige Zeit, so schlägt sich die Thonerde als basisch essigsaure Thonerde in Gestalt eines durchscheinenden Niederschlages fast ganz vollständig nieder, so dass sich aus dem Filtrate beim Kochen mit Salmiak und Ammon nur noch unwägbare Flöckchen von Thonerdehydrat abscheiden. Bei Anwendung zu geringer Mengen von essigsaurem Natron erscheint der Niederschlag körniger; das Filtrat enthält alsdann grössere Mengen von Thonerde. Der Niederschlag lässt sich nicht besonders gut abfiltriren und auswaschen. Man verwende dabei siedendes Wasser, dem man etwas essigsaures Natron oder essigsaures Ammon zusetzt. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure leicht auf.

d. Verwendet man statt der in c. genannten essigsauren Salze die entsprechenden ameisensauren, so erhält man einen flockigen voluminösen Niederschlag von basisch ameisensaurer Thonerde, der sich ohne alle Schwierigkeit auswaschen lässt (Fr. Schulze *).

§. 76.

2. Chromoxyd.

Das Chromoxyd wird in der Regel als Hydrat gefällt, stets in reinem Zustande gewogen.

a. Das *Chromoxydhydrat* stellt, aus grünen Chromoxydlösungen frisch gefällt, einen grünlichgrauen gelatinösen Niederschlag dar, welcher in Wasser nicht, in Kali und Natronlauge in der Kälte leicht zur dunkelgrünen Flüssigkeit, in Ammon in der Kälte in ziemlich geringer Menge zur hellviolettrothen Flüssigkeit, in Säuren leicht mit dunkelgrüner Farbe löslich ist. Gegenwart von Salmiak ist auf die Löslichkeit des Hydrats in Ammon ohne Einfluss. Beim Kochen scheidet sich sowohl aus der kalischen, als aus der ammoniakalischen Lösung alles Oxyd ab (Versuch Nr. 37). Getrocknet stellt das Hydrat ein grünlichblaues Pulver dar, welches beim gelinden Glühen sein Hydratwasser verliert.

b. Das *Chromoxyd* erscheint, durch Erhitzen des Hydrats bis zur dunkeln Rothglühhitze dargestellt, als dunkelgrünes Pulver, welches beim stärkeren Erhitzen ohne Gewichtsverminderung unter lebhaftem Erglühen eine hellere Farbe annimmt. Das schwach geglühte Oxyd ist in Salzsäure schwer löslich, das stark geglühte unlöslich, beim Glühen mit Salmiak erleidet es keine Veränderung, ebensowenig beim Glühen im Wasserstoffstrom. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter entsteht chromsaures Kali.

Zusammensetzung:

2 Cr	52,48	68,62
3 O	24,00	31,38
	76,48	100,00

*) Chem. Centralblatt 1861. 3.

Basen der vierten Gruppe.

§. 77.

1. Zinkoxyd.

Das Zink wird als Oxyd oder als Schwefelzink gewogen. Die Ueberführung in Oxyd wird entweder durch Fällung des Zinks als basisch kohlensaures Zinkoxyd, als Schwefelzink oder auch durch Glühen vermittelt.

a. Das basisch *kohlensaure Zinkoxyd* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen Niederschlag dar, welcher in Wasser fast unlöslich (1 Thl. erfordert 44600 Thle. Vers. Nr. 38), in Kali, Natron, Ammon, kohlensaurem Ammon und Säuren leicht löslich ist. Kocht man die Lösungen in Kali- oder Natronlauge, so bleiben sie, wenn sie concentrirt sind, unverändert, sind sie aber verdünnt, so scheidet sich fast alles Zinkoxyd als weisser Niederschlag aus. — Die Lösungen in Ammon oder kohlensaurem Ammon scheiden, namentlich wenn sie verdünnt sind, beim Kochen ebenfalls Zinkoxyd aus. — Fällt man eine neutrale Zinklösung mit kohlensaurem Natron oder Kali, so entweicht, weil der entstehende Niederschlag nicht ZnO, CO_2, sondern eine Verbindung von Zinkoxydhydrat mit kohlensaurem Zinkoxyde in wechselnden, durch Concentration und Fällungsweise bedingten, Verhältnissen ist, Kohlensäure. Durch ihre Vermittelung bleibt ein Theil des Zinkoxyds in Auflösung, daher die Flüssigkeit, kalt abfiltrirt, mit Schwefelammonium einen Niederschlag gibt. Nimmt man die Fällung jedoch in der Kochhitze vor und erhitzt alsdann noch eine Zeit lang zum Sieden, so ist die Fällung in der Art vollständig, dass das Filtrat durch Schwefelammonium nicht getrübt wird. Nach vielstündigem Stehen setzen sich jedoch aus der damit vermischten Flüssigkeit fast unwägbare Flocken von Schwefelzink ab. Verfährt man nach der angegebenen Weise, so lässt sich der Niederschlag durch Auswaschen mit heissem Wasser vollständig vom Alkaligehalt befreien. — Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist die Fällung nicht eher in eben genannter Weise vollständig, bis alles Ammon ausgetrieben ist. — Verdampft man die Lösung eines Zinksalzes mit überschüssigem kohlensaurem Kali oder Natron bei gelinder Hitze zur Trockne und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, so kommt ein merkbarer Theil des Zinks als kohlensaures Zinkoxydalkali in Auflösung, verdampft man kochend zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit heissem Wasser, so ist die Fällung nach oben bezeichneter Art vollständig. — Getrocknet stellt das basisch kohlensaure Zinkoxyd ein blendend weisses, lockeres Pulver dar, welches beim Glühen in Zinkoxyd übergeht.

b. Das *Zinkoxyd* stellt, durch Glühen aus dem kohlensauren erhalten, ein weisses, leichtes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche dar. Beim Erhitzen wird es gelb, beim Erkalten wieder weiss. Beim Glühen mit Kohle entweicht Kohlenoxydgas und Zinkdampf. Beim Glühen in einem raschen

Strome Wasserstoffgas erhält man metallisches Zink, während bei schwachem Gasstrom krystallisirtes Zinkoxyd erhalten wird (St. Claire Deville). Auch im letzteren Falle entweicht ein Theil des Zinks als Zinkdampf. In Wasser ist das Zinkoxyd unlöslich, auf feuchtes Curcumapapier gelegt, bewirkt es keine Bräunung. Von Säuren wird es leicht und ohne Gasentwickelung gelöst. — Mit Salmiak geglüht, liefert es geschmolzenes Chlorzink, das sich beim Ausschluss der Luft sehr schwer, beim Zutritt derselben aber und mit Salmiakdämpfen leicht gänzlich verflüchtigt. Mit einer genügenden Menge Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht, erhält man die dem Oxyd entsprechende Menge Schwefelzink (H. Rose).

Zusammensetzung:

Zn . .	32,53 . .	80,26
O . . .	8,00 . .	19,74
	40,53 . .	100,00

c. Das *Schwefelzink* stellt, frisch gefällt, einen weissen, lockeren, Wasser enthaltenden Niederschlag dar. Bei Fällung desselben kommen — nach von mir angestellten Versuchen*) — folgende Thatsachen in Betracht: Farbloses Schwefelammonium fällt verdünnte Zinklösungen, aber nur langsam, gelbes Schwefelammonium fällt verdünnte Zinklösungen (1 : 5000) gar nicht. Salmiak befördert die Fällung nach Zeitdauer wie Vollständigkeit sehr. Freies Ammon bewirkt, dass der Niederschlag etwas länger suspendirt bleibt, ist aber im Uebrigen nicht von nachtheiligem Einfluss. Unter Berücksichtigung der mitgetheilten Bedingungen günstigster Ausfällung lässt sich Zinkoxyd durch Schwefelammonium aus einer Flüssigkeit ausfällen, auch wenn dieselbe nur $^1/_{800000}$ enthält, vorausgesetzt, dass man 24 Stunden an einem gelinde warmen Orte stehen lässt. — Das hydratische Schwefelzink verstopft in Folge seiner schleimigen Beschaffenheit die Poren des Filters leicht und lässt sich daher nur schwierig auf dem Filter auswaschen. Das Auswaschen gelingt am besten, wenn man Schwefelammonium enthaltendes Wasser nimmt, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak zufügt (Analyt. Beleg Nr. 39). — Das hydratische Schwefelzink löst sich weder in Wasser, noch in ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder den einfachen Schwefelverbindungen der Alkalimetalle. Von Salzsäure und Salpetersäure wird es leicht und vollständig, von Essigsäure höchst wenig gelöst. Getrocknet erscheint der Niederschlag als weisses Pulver, welches lufttrocken die Formel 3 Zn S, 2 H O, bei 100° C. getrocknet, 2 Zn S, H O, bei 150° C. getrocknet, 4 Zn S, H O hat (A. Souchay **). Beim Glühen verliert es das Wasser vollständig. Bei letzterer Operation entweicht etwas Schwefelwasserstoff und das zurückbleibende Schwefelzink enthält Zinkoxyd. Durch Rösten an der Luft und heftiges Glühen des Rückstandes lassen sich kleinere Mengen von Schwefelzink leicht in Zinkoxyd überführen. — Beim Glühen des mit Schwefelpulver gemengten getrockneten Schwefelzinks im

*) Journ. f. prakt. Chemie. 82. 263. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 78.

Wasserstoffstrom erhält man reines wasserfreies Schwefelzink (H. Rose). Dasselbe erleidet bei fünf Minuten lang fortgesetztem heftigem Glühen über dem Gasgebläse keinen irgend in Betracht kommenden Gewichtsverlust; setzt man aber ein solches Glühen sehr lange fort, so wird der Gewichtsverlust bemerklich (Al. Classen *).

Zusammensetzung:

Zn	32,53	67,03
S	16,00	32,97
	48,53	100,00

§. 78.

2. Manganoxydul.

Das Mangan wird entweder als Manganoxyduloxyd [$(MnO + Mn_2O_3) = Mn_3O_4$], als Mangansulfür, als schwefelsaures Manganoxydul oder als pyrophosphorsaures Manganoxydul gewogen. — Ausser diesen Verbindungen haben wir noch diejenigen kennen zu lernen, in welchen es, behufs seiner Bestimmung in jenen Formen, gefällt wird, nämlich kohlensaures Manganoxydul, Manganoxydulhydrat, Manganhyperoxyd und phosphorsaures Manganoxydul-Ammon.

a. Das *kohlensaure Manganoxydul* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen Niederschlag dar, welcher in reinem Wasser sehr wenig, in kohlensäurehaltigem etwas leichter löslich ist. Kohlensaures Natron oder Kali vermehren seine Löslichkeit nicht. Salmiaklösung nimmt ihn im frisch gefällten Zustande ziemlich leicht auf, daher die Fällung einer Manganlösung durch kohlensaures Kali oder Natron bei Gegenwart von Salmiak (oder der eines anderen Ammonsalzes) nicht eher vollständig geschieht, bis derselbe völlig zerlegt ist. — Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt oder mit lufthaltigem Wasser ausgewaschen, namentlich aber in Berührung mit kohlensaurem Alkali, nimmt der Niederschlag langsam eine schmutzig bräunlichweisse Farbe an, indem sich ein Theil in Manganoxyduloxydhydrat verwandelt. Beim Auswaschen des Niederschlages, welches — auch wenn es lange fortgesetzt wird — doch nicht die letzten Spuren von Alkalisalz dem Niederschlag zu entziehen vermag, erhält man öfters ein etwas trübes Waschwasser. Dampft man Filtrat und Waschwasser zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit siedendem Wasser, so bleiben die gelöst wie die suspendirt gewesenen geringen Mengen kohlensauren Manganoxyduls als Manganoxyduloxydhydrat zurück. — Durch Pressen getrocknet ist der weisse Niederschlag $MnO,CO_2 + HO$, im Vacuum getrocknet $2(MnO,CO_2) + HO$ (E. Prior**), bei Zutritt der Luft getrocknet erscheint der Niederschlag in Folge einer Beimengung von Manganoxyduloxydhydrat schmutzig weiss. — Beim heftigen Glühen an der Luft wird derselbe zuerst schwarz, dann geht er in braunes Man-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 421. — **) Ebendaselbst 8. 428.

ganoxyduloxyd über. Die Ueberführung erfordert indess einige Zeit und darf nie als beendigt angesehen werden, bis zwei Wägungen, zwischen denen der Niederschlag aufs Neue bei Luftzutritt geglüht worden ist, vollkommen übereinstimmen. Beim Glühen des mit Schwefelpulver gemengten kohlensauren Manganoxyduls im Wasserstoffstrom erhält man Mangansulfür (H. Rose).

b. Das *Manganoxydulhydrat* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen, in Wasser und Alkalien sehr wenig löslichen, in Salmiak löslichen Niederschlag dar, welcher an der Luft schnell braun wird, indem sich Oxyduloxydhydrat bildet. Beim Trocknen an der Luft erhält man ein braunes, abfärbendes Pulver (Manganoxyduloxydhydrat), welches beim heftigen Glühen an der Luft in Manganoxyduloxyd, beim Glühen mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom in Mangansulfür übergeht.

c. Das *Manganoxyduloxyd*, in welches alle Oxydationsstufen des Mangans beim starken Glühen an der Luft zuletzt übergehen, stellt, künstlich erhalten, ein braunes Pulver dar. Beim jedesmaligen Erhitzen nimmt es eine dunklere Farbe an, ändert aber sein Gewicht nicht. Es ist in Wasser unlöslich, verändert Pflanzenfarben nicht, geht, mit Salmiak geglüht, in Chlorür über, löst sich, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, unter Entwickelung von Chlor zu Chlorür ($Mn_3O_4 + 4ClH = 3MnCl + Cl + 4HO$). Beim Glühen mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geht es in Mangansulfür (H. Rose), beim Glühen in Sauerstoffgas in Manganoxyd (Schneider), beim Glühen im Wasserstoffstrom in Manganoxydul über.

Zusammensetzung:

3 Mn . .	82,50 . .	72,05
4 O . . .	32,00 . .	27,95
	114,50 . .	100,00

d. Das *Manganhyperoxyd* erhält man bei Analysen zuweilen, indem man eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Manganoxydul einer steigenden Temperatur aussetzt. Bei 140°C. scheiden sich schon braune Flocken aus, bei 155° C. entwickelt sich viel salpetrige Säure und alles Mangan scheidet sich als wasserfreies Hyperoxyd aus. Es ist braunschwarz, setzt sich mit glänzender Oberfläche an die Gefässwände an, löst sich nicht in schwacher, in geringer Menge in heisser, concentrirter Salpetersäure (Deville). In Salzsäure löst es sich unter Chlorentwickelung, in Schwefelsäurehydrat unter Entbindung von Sauerstoff. — Auch im hydratischen Zustande wird das Manganhyperoxyd bei analytischen Trennungen nicht selten erhalten, so wenn man eine Manganoxydullösung mit unterchlorigsaurem Natron oder, nach Zusatz von essigsaurem Natron, in der Wärme mit Chlor fällt. Der braunschwarze flockige Niederschlag ist, auf angegebene Art entstanden, hydratisch und stets alkalihaltig, er lässt sich durch Auswaschen nicht vollständig von Alkali befreien.

e. Das *Schwefelmangan* erscheint, auf nassem Wege dargestellt, meist als ein fleischrother Niederschlag. Bei seiner Fällung ist, nach den von mir

angestellten Versuchen *), zu beachten, dass dieselbe schlecht und unvollständig gelingt, wenn man zu einer reinen Manganlösung nur Schwefelammonium, gleichgültig ob farbloses oder gelbes, setzt, während sie sehr gut von Statten geht, wenn noch Chlorammonium zugefügt wird. Selbst eine grosse Menge Chlorammonium hindert die vollständige Ausfällung nicht; sie verzögert aber die Ausfällung merklich. — Freies Ammon, wenn es in geringerer Menge zugegen, übt keine nachtheilige Wirkung, ist es aber in grosser Menge vorhanden, so wirkt es nachtheilig und verhindert, namentlich bei Anwendung von Mehrfach-Schwefelammonium, die vollständige Ausfällung (A. Classen**). In allen Fällen muss man mindestens 24, bei sehr verdünnten Lösungen aber 48 Stunden vergehen lassen, bevor man abfiltrirt. — Als Fällungsmittel ist farbloses oder schwach gelbliches Schwefelammonium am geeignetsten. Bei Anwesenheit von Chlorammonium ist selbst ein grösserer Ueberschuss von Schwefelammonium ohne Nachtheil. Hält man die mitgetheilten günstigsten Bedingungen ein, so kann man mit Schwefelammonium das Mangan noch aus Lösungen fällen, welche nur $^1/_{400000}$ Manganoxydul enthalten. Unter gewissen Umständen geht nach meinen Beobachtungen das fleischrothe hydratische Schwefelmangan unter der Flüssigkeit, aus welcher es ausgefällt wurde, in grünes wasserfreies Mangansulfür über***). Es ist dies namentlich der Fall, wenn die Lösung von vornherein mit viel überschüssigem Schwefelammonium versetzt wird; Erhitzen begünstigt den Uebergang, Anwesenheit von Chlorammonium beeinträchtigt oder verhindert ihn. Unter günstigen Umständen vollzieht sich der Uebergang rasch, unter anderen erst bei längerem Stehen. — Das so erhaltene grüne Schwefelmangan besteht aus unter dem Mikroskope deutlich erkennbaren, achtseitig begrenzten Täfelchen (F. Muck†). — In wässerigen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc.) löst sich das hydratische Schwefelmangan unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, oder beim Auswaschen mit lufthaltigem Wasser wird es braun, es bildet sich Manganoxydul-oxydhydrat und gleichzeitig etwas schwefelsaures Manganoxydul. Beim Auswaschen des hydratischen Schwefelmangans setze man daher stets etwas Schwefelammonium zu und halte das Filter mit dem Waschwasser möglichst voll. Dem Umstand, dass das Filtrat trübe durchläuft, beugt man vor, indem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak zusetzt (Vers. Nr. 40). — Beim Glühen des mit Schwefel gemengten Niederschlages im Wasserstoffstrom entsteht wasserfreies Mangansulfür. Hat man gelinde geglüht, so ist dasselbe hellgrün, hat man stark geglüht, dunkelgrün bis schwarz. Weder das grüne noch das schwarze Schwefelmangan zieht schnell Sauerstoff oder Wasser aus der Luft an (H. Rose). Auch das wasserfreie Schwefelmangan löst sich in verdünnten Säuren leicht.

*) Journ. f. prakt. Chemie. 82. 265. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 370. — ***) Journ. f. prakt. Chem. 82. 268. — †) Zeitschr. f. Chem. N. F. 6. 6.

Zusammensetzung:

Mn	27,5 . .	63,22
S	16,0 . .	36,78
	43,5 . .	100,00

f. Das *schwefelsaure Manganoxydul* stellt im wasserfreien Zustande, wie man es durch Erhitzen des krystallisirten erhält, eine weisse, zerreibliche, in Wasser leicht lösliche Masse dar. — Es hält sehr schwache Rothglühhitze ohne Zersetzung aus; bei irgend heftigerem Glühen wird es mehr oder weniger vollständig zerlegt, indem Sauerstoff, schweflige Säure und wasserfreie Schwefelsäure entweichen und Manganoxyduloxyd entsteht. Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht, geht es in Mangansulfür über (H. Rose).

Zusammensetzung:

MnO . .	35,50 . .	47,02
SO_3 . . .	40,00 . .	52,98
	75,50 . .	100,00

g. Das pyrophosphorsaure Manganoxydul und phosphorsaure Manganoxydul-Ammon werden — da ich eben noch mit dem Studium der Eigenschaften dieser Körper beschäftigt bin — in §. 109 besprochen werden.

§. 79.

3. Nickeloxydul.

Das Nickel wird stets als Oxydul, als metallisches Nickel, auch zuweilen als wasserfreies schwefelsaures Nickeloxydul gewogen. Ausser diesen Verbindungen haben wir noch das Nickeloxydulhydrat und das Schwefelnickel als die Formen kennen zu lernen, in welchen das Nickel gefällt wird.

a. Das *Nickeloxydulhydrat* stellt einen apfelgrünen, in Wasser fast ganz unlöslichen Niederschlag dar. Er hält, aus einer Lösung von Chlornickel oder von schwefelsaurem Nickeloxydul gefällt, auch nach langem Auswaschen noch etwas der betreffenden Säure zurück (Teichmann*), auch lässt er sich nur sehr schwierig von den letzten Spuren von Alkali befreien. In Ammon und kohlensaurem Ammon löst er sich etwas schwer, weit leichter bei Anwesenheit eines Ammonsalzes. Aus diesen ammoniakalischen Lösungen wird das Nickel durch überschüssig zugesetztes Kali oder Natron vollständig als Nickeloxydulhydrat gefällt, namentlich beim Erhitzen. An der Luft ist es unveränderlich, beim Glühen geht es in Nickeloxydul über.

b. Das *Nickeloxydul* stellt ein schmutzig graugrünes bis grünes Pulver dar. Wurde es durch Erhitzen von salpetersaurem Nickeloxydul in Rothgluth erhalten, so enthält es immer etwas Hyperoxyd; erst bei

*) Annal. d. Chem. und Pharm. 156. 17.

sehr heftigem und andauerndem Glühen erhält man dann reines, grünes Oxydul (W. J. Russel*). Das Nickeloxydul verändert sein Gewicht beim Glühen an der Luft nicht, in Wasser ist es unlöslich, in Salzsäure leicht löslich, Pflanzenfarben verändert es nicht, mit Salmiak geglüht, geht es in metallisches Nickel über (H. Rose), auch beim Glühen in Wasserstoff- oder Kohlenoxydgas wird es leicht reducirt.

Zusammensetzung:

Ni	29,5	78,67
O	8,0	21,33
	37,5	100,00

c. Das metallische Nickel, wie man es bei Analysen durch Reduction des Nickeloxyduls mittelst Wasserstoffgases erhält, erscheint als graues Metallpulver oder — wenn die Hitze sehr gesteigert wurde — geschmolzen und dann silberweiss und metallglänzend. Es verändert beim Glühen in Wasserstoff sein Gewicht nicht, an der Luft geglüht oxydirt es sich oberflächlich. Das Nickel wird vom Magneten angezogen, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es langsam, mässig concentrirte Salpetersäure löst es leicht.

d. Das wasserfreie schwefelsaure Nickeloxydul, wie man es durch Abdampfen einer Lösung von Chlornickel, salpetersaurem Nickeloxydul etc. mit Schwefelsäurehydrat erhält, ist gelb, in Wasser zur grünen Flüssigkeit löslich. Das wasserhaltige Salz lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen in einer Platinschale ohne Säureverlust entwässern, in dunkler Rothgluth aber verliert es, unter an den Rändern beginnender Schwärzung, Säure (Fr. Gauhe**).

e. Das auf nassem Wege dargestellte wasserhaltige *Schwefelnickel* stellt einen schwarzen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar. Bei seiner Ausfällung ist, nach von mir angestellten Versuchen***), zu beachten, dass die Fällung nicht gut gelingt, wenn man zu einer reinen Nickeloxydullösung nur Schwefelammonium setzt, während sie ohne Schwierigkeit stattfindet, wenn Salmiak zugegen ist. Selbst eine grosse Menge desselben ist ohne allen Nachtheil. Sehr zu vermeiden ist dagegen freies Ammon; sobald es vorhanden, bleibt Nickel gelöst. Die überstehende Flüssigkeit erscheint alsdann braun. Als Fällungsmittel wähle man farbloses oder hellgelbes Schwefelammonium, welches kein freies Ammon enthält, und vermeide einen grossen Ueberschuss desselben. Hält man die mitgetheilten günstigsten Bedingungen zur Ausfällung ein, so lässt sich — wenn man 48 Stunden Zeit gönnt — das Nickel mit Schwefelammonium noch aus Lösungen ausfällen, welche nur $^1/_{800000}$ Nickeloxydul enthalten. Da der Niederschlag bei Berührung mit Luft Sauerstoff aufnimmt und in schwefelsaures Nickeloxydul übergeht, so verwende man, um diesem Uebelstande vorzubeugen, zum Auswaschen Schwefelammonium enthaltendes

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 2. 473. — **) Ebendaselbst 4. 190. — ***) Journ. f. prakt. Chemie. 82. 257.

Wasser, dem man zweckmässig anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium zufügt, und halte das Filter stets möglichst voll (Vers. Nr. 41). — Aus bräunlichen Filtraten, welche Schwefelnickel gelöst enthalten, fällt dieses nieder, wenn man sie mit Essigsäure ansäuert und dann längere Zeit kocht. — Auch in concentrirter Essigsäure löst sich Schwefelnickel sehr wenig, etwas mehr in Salzsäure, leichter wird es von Salpetersäure, am besten von Königswasser gelöst. — Beim Glühen geht es in wasserfreies Schwefelnickel über, beim Glühen an der Luft in eine basische Verbindung von Nickeloxydul mit Schwefelsäure. Glüht man es mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom stark, so erhält man geschmolzenes Schwefelnickel (Ni_2S) von blassgelber Farbe und metallischem Glanz. Seine Zusammensetzung ist jedoch nicht völlig constant (Fr. Gauhe*).

Erhitzt man die Lösung eines neutralen Nickeloxydulsalzes mit überschüssigem unterschwefligsaurem Natron in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 120°C., so wird schon im Laufe einer halben Stunde alles Nickel als Schwefelnickel ausgefällt [$NiCl + 2(NaO, S_2O_2) = NiS + NaCl + NaO, S_3O_5$]. Das so erhaltene Schwefelnickel ist schwarz, an der Luft unveränderlich, es kann mit Leichtigkeit ausgewaschen werden, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen es fast nicht an, durch Auflösen in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung mit Schwefelsäure kann es in schwefelsaures Nickeloxydul übergeführt werden (W. Gibbs**).

§. 80.

4. Kobaltoxydul.

Die Formen, in welche das Kobalt zum Behufe seiner Bestimmung am besten übergeführt wird, sind folgende: reines metallisches Kobalt oder schwefelsaures Kobaltoxydul. Ausser den Eigenschaften dieser Verbindungen haben wir noch die des Kobaltoxydulhydrats, des Schwefelkobalts und des salpetrigsauren Kobaltoxydkalis, als der Formen, welche die Bestimmung vermitteln, kennen zu lernen.

a. *Kobaltoxydulhydrat.* Fällt man eine Kobaltoxydullösung mit Kalilauge, so erhält man zuerst einen blauen Niederschlag (basisches Salz), welcher beim Kochen mit Kaliüberschuss bei Abschluss der Luft in hellrothes Hydrat übergeht, bei Zutritt der Luft hingegen missfarbig und schliesslich schwarz wird, indem sich ein Theil des Oxydulhydrats in Oxydhydrat verwandelt. Das so dargestellte Hydrat enthält jedoch stets noch eine gewisse Quantität der Säure und selbst nach dem vollständigsten Auswaschen mit heissem Wasser noch eine geringe Menge des zur Fällung verwendeten Alkalis. Dieselbe ist aber nicht so gross, dass dadurch die Genauigkeit der Resultate beträchtlich leidet (H. Rose, Fr. Gauhe***).

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 191. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 389. — ***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 54.

Das Kobaltoxydulhydrat ist in Wasser wie auch in verdünnter Kalilauge unlöslich, in sehr concentrirter Kalilauge ist es etwas, in Ammonsalzen aber leicht löslich, an der Luft getrocknet wird es unter Sauerstoffaufnahme bräunlich. Durch starkes Glühen geht es in Kobaltoxydul über, auch wenn sich beim Kochen oder Trocknen an der Luft schon Oxyduloxydhydrat gebildet hatte, und erfolgt das Erkalten bei Luftabschluss, z. B. im Kohlensäurestrom, so erhält man reines lichtbraunes Oxydul; erfolgt dagegen das Erkalten unter Luftzutritt, so geht das Oxydul durch Sauerstoffaufnahme mehr oder weniger vollständig in schwarzes Oxyduloxyd über (W. J. Russell*). — Beim Glühen im Wasserstoffstrom erhält man metallisches Kobalt, dem ein letzter Rest von anhaftendem Alkali durch siedendes Wasser fast vollständig entzogen werden kann.

b. Das nach a. oder auch durch Glühen reinen Chlorkobalts oder Oxyduloxydes (durch Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul erhalten), im Wasserstoffstrom dargestellte *metallische Kobalt* stellt ein grauschwarzes Metallpulver dar. Es schmilzt schwerer als Gold, wird vom Magneten angezogen. — Fand die Reduction bei schwacher Hitze statt, so verbrennt das fein zertheilte Metall an der Luft zu Oxyduloxyd. Dies findet nicht statt, wenn man beim Reduciren stark glüht. Das Kobalt wirkt bei gewöhnlicher Temperatur oder auch beim Sieden nicht zersetzend auf Wasser, bei Gegenwart von Schwefelsäure zersetzt es dasselbe. Mit Schwefelsäurehydrat erhitzt, liefert es unter Entbindung von schwefliger Säure schwefelsaures Kobaltoxydul; in Salpetersäure löst es sich leicht zu salpetersaurem Oxydul.

c. Das auf nassem Wege dargestellte *Schwefelkobalt* stellt einen schwarzen, in Wasser, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen Niederschlag dar. Bei seiner Ausfällung ist, nach von mir angestellten Versuchen**), zu beachten, dass sie durch Schwefelammonium allein langsam und unvollständig, bei Gegenwart von Salmiak aber rasch und vollständig erfolgt. Freies Ammon bringt kaum Nachtheil; ob man farbloses oder gelbes Schwefelammonium nimmt, ist gleichgültig. — Unter Einhaltung der mitgetheilten günstigsten Bedingungen lässt sich Kobalt durch Schwefelammonium noch aus einer Lösung fällen, auch wenn dieselbe nur $^1/_{800000}$ Kobaltoxydul enthält. — Im feuchten Zustande der Luft dargeboten, oxydirt sich das Schwefelkobalt zu schwefelsaurem Kobaltoxydul. Man verwende daher zum Auswaschen schwefelammoniumhaltiges Wasser und halte das Filter möglichst voll. Zweckmässig ist es, dem Waschwasser anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium zuzufügen. Das Schwefelkobalt löst sich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren wenig, leichter in concentrirtem, am leichtesten in erwärmtem Königswasser. — Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht, erhält man je nach der Temperatur des Glühens verschiedene Schwefelungsstufen des Kobaltes. Da man somit über die Zusammen-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 471. — **) Journ. f. prakt. Chem. 82. 262.

setzung des Rückstandes im Ungewissen bleibt, so eignet sich derselbe nicht zur Bestimmung des Kobaltes (H. Rose). — Durch einstündiges Erhitzen einer Kobaltsalzlösung mit überschüssigem unterschwefligsaurem Natron in zugeschmolzener Röhre bei 120° C. fällt ebenfalls alles Kobalt als schweres, an der Luft unveränderliches, leicht auszuwaschendes, in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unlösliches Schwefelkobalt nieder (W. Gibbs*). Durch Erhitzen an der Luft, Befeuchten mit Salpetersäure, Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen lässt es sich in schwefelsaures Kobaltoxydul überführen.

d. Das *schwefelsaure Kobaltoxydul* krystallisirt in Verbindung mit 7 aq. schwierig in schön rothen, schiefen, rhombischen Säulen. Die Krystalle verlieren bei mässigem Erhitzen sämmtliches Wasser und gehen in rosenrothes, wasserfreies Salz über. Dieses erträgt gelinde Glühhitze (dunkle Rothglühhitze), ohne Säure zu verlieren, bei etwas stärkerer Rothglühhitze aber entweicht schon Schwefelsäure und die Ränder der Salzmasse schwärzen sich in Folge der Bildung von Kobaltoxyduloxyd (Fr. Gauhe**). Es löst sich etwas schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Zusammensetzung:

CoO	37,5	48,39
SO_3	40,0	51,61
	77,5	100,00

e. Salpetrigsaures Kobaltoxydkali. Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit Kalilauge bis zum Vorwalten, dann mit Essigsäure bis sich der entstandene Niederschlag gelöst hat und jetzt mit einer concentrirten Auflösung von salpetrigsaurem Kali, welche man zuvor mit Essigsäure angesäuert hat, so bildet sich erst ein missfarbig-bräunlicher Niederschlag, welcher allmählich, namentlich bei gelindem Erwärmen, gelb und krystallinisch wird (N. W. Fischer***). — Der Niederschlag entspricht nach A. Stromeyer's†) Analyse im bei 100° C. getrockneten Zustande folgender Formel: $Co_2O_3, 2NO_3 + 3KO, NO_3 + 2HO$. Er löst sich merklich in Wasser, weniger in einer Lösung von essigsaurem Kali, mag diese neutral oder mit Essigsäure angesäuert sein, nicht in einer solchen, sofern man etwas salpetrigsaures Kali zugefügt hat, eben so wenig in einer Lösung von salpetrigsaurem Kali, nicht in 80procentigem Weingeist. — Beim Auswaschen mit Wasser oder einer Lösung von essigsaurem Kali entwickelt sich fortwährend eine geringe Menge Stickoxydgas, bei Zusatz von etwas salpetrigsaurem Kali zu den Waschflüssigkeiten ist dies jedoch nicht der Fall. — Durch Kalilauge wird die Verbindung schwierig, durch Natronlauge oder Barytwasser leicht zersetzt, unter Ausscheidung von braunem Kobaltoxydhydrat. Beim Befeuchten mit Schwefelsäurehydrat und Glühen (zuletzt unter Zusatz von kohlensaurem Ammon) erhält man $2(CoO, SO_3) + 3(KO, SO_3)$, doch gelingt es

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 390. — **) Ebendaselbst 4. 55. — ***) Pogg. Ann. 72. 477. — †) Ann. d. Chem. und Pharm. 96. 218.

nur schwierig, alle überschüssige Säure zu entfernen, ohne zugleich das schwefelsaure Kobaltoxydul schon etwas zu zersetzen. In Salzsäure löst sich das salpetrigsaure Kobaltoxydkali, Kalilauge fällt aus der Lösung alles Kobalt als Oxydul-, beziehungsweise Oxyduloxyd-Hydrat.

§. 81.

5. Eisenoxydul und 6. Eisenoxyd.

Das Eisen wird gewöhnlich als Oxyd, zuweilen als Eisensulfür gewogen. Ausser diesen Verbindungen haben wir das Eisenoxydhydrat, das bernsteinsaure Eisenoxyd, das essigsaure Eisenoxyd und das ameisensaure Eisenoxyd als die Formen, welche öfters die Bestimmung des Eisens vermitteln, kennen zu lernen.

a. Das *Eisenoxydhydrat* stellt, frisch gefällt, einen rothbraunen, in Wasser, verdünnter Kali- oder Natronlauge, Ammon und Ammonsalzen unlöslichen, in Säuren leichtlöslichen, beim Trocknen ausserordentlich stark schwindenden Niederschlag dar. Getrocknet erscheint derselbe als eine braune, harte Masse von glänzendem muschligem Bruch. Der Niederschlag enthält, wenn man beim Fällen das Alkali nicht im Ueberschuss anwendet, basisches Salz, bei Anwendung von überschüssigem Alkali findet sich etwas von diesem in dem Niederschlage, daher man bei Analysen nur mit Ammon fällen darf. — Unter gewissen Umständen, z. B. durch längeres Erhitzen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd im Wasserbad (wobei die blutrothe Lösung ziegelroth und im auffallenden Licht trübe wird) und nachherigen Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Alkalisalz erhält man ein rothbraunes Hydrat, welches in kalten Säuren, selbst concentrirten, gar nicht löslich ist und selbst von kochender Salpetersäure nicht angegriffen wird (L. Pean de St. Gilles *).

Dem Eisenoxydhydrat nahe stehen die sehr basischen Eisenoxydsalze, welche man erhält, wenn man mit viel Salmiak versetzte, verdünnte, kalte Eisenoxydlösungen, am besten Eisenchloridlösung, mit kohlensaurem Ammon vorsichtig so lange versetzt, bis die Flüssigkeit — kalt stehend — nicht wieder klar, sondern eher trüber wird, und kocht. Die so in der noch deutlich sauer reagirenden Flüssigkeit entstehenden Niederschläge enthalten alles Eisen und spielen bei Trennungen eine wichtige Rolle. Sie sind mit siedendem, am besten Salmiak enthaltendem Wasser auszuwaschen, da sie sich beim Auswaschen mit reinem Wasser leicht etwas lösen. Zum Glühen eignen sie sich nicht, da sich hierbei unter Umständen Eisenchlorid verflüchtigen kann.

b. Beim Glühen geht das Oxydhydrat in *Eisenoxyd* über. War das Oxydhydrat nur oberflächlich getrocknet, so werden, durch die Gewalt des in den festen, aussen getrockneten Stückchen erzeugten Dampfes, leicht Theilchen des Oxyds umhergeworfen, — feuchtes, durch Absaugen mög-

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 137.

lichst entwässertes Eisenoxydhydrat dagegen kann ohne Verlust durch Glühen in Oxyd übergeführt werden. Reines Eisenoxyd, auf feuchtes geröthetes Lackmuspapier gelegt, färbt dieses nicht blau. In verdünnter Salzsäure löst sich Eisenoxyd langsam, schneller in concentrirter. Bei gelindem Erwärmen schneller als beim Kochen. Zu einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser verhält sich Eisenoxyd wie Thonerde. An der Luft geglüht, verändert es sein Gewicht nicht, mit Salmiak geglüht, entweicht Eisenchlorid, — mit Kohle bei Abschluss der Luft geglüht, wird es mehr oder weniger reducirt. Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom stark geglüht, erhält man Einfach-Schwefeleisen.

Zusammensetzung:

2 Fe	56	70,00
3 O	24	30,00
	80	100,00

c. Das *Eisensulfür* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen Niederschlag dar. Beim Fällen desselben kommen, nach von mir angestellten Versuchen *), folgende Thatsachen in Betracht: Reines Schwefelammonium, farbloses oder gelbes, fällt reine neutrale Eisenoxydullösungen langsam und unvollständig, — Salmiak befördert die Fällung sehr nach Zeitdauer wie Vollständigkeit, selbst ein grosser Ueberschuss desselben ist ohne Nachtheil, — Ammon ist ohne störende Einwirkung, — ob das Schwefelammonium farblos oder hellgelb, ist gleichgültig. — Hält man die ermittelten günstigsten Bedingungen zur Ausfällung ein, so kann man mit Schwefelammonium Eisen noch aus Lösungen fällen, auch wenn dieselben nur $^1/_{1600000}$ Eisenoxydul enthalten, doch muss man bei so grossen Verdünnungen 48 Stunden Zeit gestatten. — Da der Niederschlag bei Luftzutritt sich rasch oxydirt, so muss man beim Auswaschen dem Wasser Schwefelammonium zufügen und das Filter voll halten. Zweckmässig ist es ferner, dem Waschwasser anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium zuzufügen. — In Mineralsäuren, selbst ganz verdünnten, löst sich das hydratische Schwefeleisen leicht. — Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom stark geglüht, geht dasselbe in wasserfreies Einfach-Schwefeleisen über (H. Rose).

Zusammensetzung:

Fe	28	63,64
S	16	36,36
	44	100,00

d. Vermischt man eine neutrale Eisenoxydlösung mit einer neutralen Lösung von bernsteinsaurem Alkali, so erhält man einen heller oder dunkler zimmtbraunen Niederschlag von *bernsteinsaurem Eisenoxyd* ($Fe_2 O_3$, $C_8 H_4 O_6$). Aus der Natur dieses Niederschlages ergibt sich, dass mit dem Entstehen desselben 1 Aeq. Säure (und zwar bei Ueberschuss von bern-

*) Journ. f. prakt. Chem. 82. 268.

steinsaurem Ammon, Bernsteinsäure) frei werden muss, z. B. 2 (Fe_2O_3, 3 SO_3) + 3 (2 NH_4O, $C_8H_4O_6$) + 2 HO = 2 (Fe_2O_3, $C_8H_4O_6$) + 6 (NH_4O, SO_3) + 2 HO, $C_8H_4O_6$. — Die freie Bernsteinsäure in sehr verdünnter kalter Lösung löst den Niederschlag so gut wie nicht, eine warme Lösung nimmt ihn reichlicher auf. Auf diesem Umstande beruht es, dass man die präcipitirte Flüssigkeit nicht heiss filtriren darf, wenn der Niederschlag ungelöst bleiben soll. Früher wurde irriger Weise angenommen, der Niederschlag sei neutrales, durch heisses Wasser in eine basische unlösliche und eine saure lösliche Verbindung zerlegbares Salz. — In kaltem Wasser ist das bernsteinsaure Eisenoxyd unlöslich, in heissem ein wenig löslich, leicht löslich in Mineralsäuren. Ammon entzieht ihm seine Säure grossentheils, warmes vollständiger als kaltes, es bleiben dem Eisenoxydhydrat ähnliche Verbindungen, welche auf 1 Aeq. Bernsteinsäure ($C_8H_4O_6$) 18 bis 30 Aeq. Fe_2O_3 enthalten (Döpping).

e. Versetzt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes in der Kälte mit kohlensaurem Natron, bis die Flüssigkeit keine freie Säure mehr enthält und in Folge der Bildung basischen Salzes zwar schon tief roth geworden ist, aber noch vollkommen klar erscheint, fügt alsdann essigsaures Natron hinzu und erhitzt einige Zeit zum Kochen, so schlägt sich alles Eisen als *basisch essigsaures Eisenoxyd* nieder. — Das Gelingen dieser Fällung ist dadurch bedingt, dass die Eisenoxydlösung hinlänglich verdünnt ist, dass die freie Säure derselben genügend abgestumpft und essigsaures Natron in entsprechender Menge zugefügt wird. Die Dauer des Kochens ist von geringerem Belang; bei richtig getroffenen Verhältnissen genügt schon einmaliges Aufkochen. Selbstverständlich ist es ferner, dass alles Eisen als Oxyd zugegen sein muss. Statt des kohlensauren und essigsauren Natrons lassen sich auch die entsprechenden Ammonsalze anwenden. — Der Niederschlag lässt sich zwar in der Regel gut abfiltriren und auswaschen, ohne dass Eisenoxyd ins Filtrat übergeht; zuweilen aber zeigt er auch entgegengesetzte Eigenschaften. Ich rathe beim Fällen nicht länger zu kochen, als nöthig, die Flüssigkeit ganz heiss zu filtriren und dem siedenden Auswaschwasser etwas essigsaures Natron oder essigsaures Ammon zuzusetzen, was ohne Nachtheil geschehen kann, da man den Niederschlag gewöhnlich doch wieder in Salzsäure löst und die Lösung schliesslich mit Ammon fällt.

f. Statt des in e. besprochenen essigsauren Natrons oder Ammons lassen sich auch die entsprechenden ameisensauren Salze anwenden. Das niederfallende *basisch ameisensaure Eisenoxyd* lässt sich leichter auswaschen, als das basisch essigsaure (Fr. Schulze *).

*) Chem. Centralblatt 1861. 3.

Basen der fünften Gruppe.

§. 82.

1. Silberoxyd.

Das Silber kann als metallisches Silber, als Chlorsilber, Schwefelsilber und Cyansilber gewogen werden.

a. Das *metallische Silber* stellt, aus Silbersalzen mit organischen Säuren etc. durch Glühen erhalten, eine lockere, hellweisse, blinkende, metallisch glänzende Masse dar; aus Chlorsilber etc. durch Zink auf nassem Wege reducirt, erscheint es als graues, mattes Pulver. Es schmilzt erst bei etwa 1000° C., verändert beim mässigen Glühen sein Gewicht nicht, in der Hitze des Knallgasgebläses aber lässt es sich destilliren (Christomanos*). — In verdünnter Salpetersäure löst es sich leicht und ohne Rückstand.

b. Das *Chlorsilber* stellt, frisch gefällt, einen weissen, käsigen Niederschlag dar. Die grossen, schwammigen Flocken reissen beim Schütteln kleinere Theilchen nieder, so dass sich die Flüssigkeit vollkommen klärt. Es ist dies aber nur dann in ganz befriedigender Weise der Fall, wenn die Flocken bei Gegenwart von überschüssiger Silberlösung entstanden und wenn sie frisch gefällt sind, vergl. G. J. Mulder**). Das Chlorsilber ist in Wasser und in verdünnter Salpetersäure in hohem Grade unlöslich, starke Salpetersäure dagegen löst eine Spur. Salzsäure, namentlich concentrirte kochende, löst Chlorsilber in sehr wahrnehmbarem Grade. Nach Pierre bedarf 1 Thl. Chlorsilber 200 Thle. starke und 600 Thle. mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Salzsäure. Bei genügendem Verdünnen einer solchen Lösung mit kaltem Wasser fällt das Chlorsilber so vollständig nieder, dass das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt wird. Schwefelsäure, selbst concentrirte, löst das Chlorsilber nicht oder fast nicht, in verdünnter ist es so unlöslich als in Wasser. In einer Auflösung von Weinsteinsäure löst sich das Chlorsilber beim Erwärmen sehr merklich auf, beim Erkalten scheidet es sich, wenigstens zum grössten Theil, wieder ab. Die wässerigen Lösungen von Chlormetallen (Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlorzink etc.) lösen alle Chlorsilber in sehr merklicher Menge, namentlich wenn sie concentrirt und heiss sind. Bei genügendem Verdünnen mit kaltem Wasser scheidet sich der gelöste Antheil so vollständig ab, dass das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt wird. — Die Lösungen der salpetersauren Alkalien und alkalischen Erden lösen ebenfalls das Chlorsilber etwas. Die

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 299.

**) Die Silberprobirmethode, deutsch von Grimm. Seite 19 und 311.

Auflöslichkeit in der Kälte ist gering, in der Hitze dagegen sehr merklich. Eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd löst auch das Chlorsilber etwas, namentlich in der Wärme, in einer mässig verdünnten kalten Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd aber fand ich das Chlorsilber nicht löslich. Beachtenswerth sind die Einwirkungen der Quecksilbersalzlösungen auf Chlorsilber. Dasselbe, im gut ausgewaschenen Zustande mit einer sehr verdünnten Auflösung von Quecksilberchlorid übergossen, wird weiss, wenn es schon angefangen hat sich am Lichte zu schwärzen, vertheilt sich in der Flüssigkeit leicht und setzt sich nur langsam wieder ab. Es beruht dies auf einer Aufnahme von Quecksilberchlorid von Seiten des Chlorsilbers; beim Auswaschen mit Wasser wird ersteres wieder entfernt. — Salpetersaures Quecksilberoxyd verändert Chlorsilber in gleicher Weise, gleichzeitig geht aber eine gewisse Menge Silber in Lösung. Essigsaures Quecksilberoxyd löst Chlorsilber sehr viel schwieriger als salpetersaures Quecksilberoxyd; aus diesem Grunde kann, wenn die Quecksilbersalzmenge nicht zu gross ist, das durch salpetersaures Quecksilberoxyd gelöste Chlorsilber durch essigsaure Alkalien so gut wie vollständig wieder abgeschieden werden (H. Debray*). — Die Lösungen von Kali- und Natronhydrat zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter beim Kochen, das Chlorsilber; es scheidet sich, unter Bildung von Chloralkalimetall, Silberoxyd ab. Die Lösungen des kohlensauren Natrons und Kalis zersetzen das Chlorsilber in der Siedehitze nur sehr unvollständig; nach längerem Sieden finden sich aber merkliche Spuren von Chloralkalimetall im Filtrat. In wässerigem Ammoniak, sowie in den Lösungen von Cyankalium und von unterschwefligsaurem Natron löst sich das Chlorsilber leicht. Nach Wallace und Lamont**) löst sich 1 Thl. Chlorsilber in 12,88 Thln. starkem wässerigem Ammon von 0,89 specif. Gew. — Bei Einwirkung des Lichtes wird das Chlorsilber bald violett, endlich schwarz, indem es Chlor verliert und theilweise in Ag_2Cl übergeht. Die Umwandlung ist ganz oberflächlich, aber die dadurch bedingte Gewichtsdifferenz doch durch die Wage sehr wohl nachweisbar (Mulder, a. a. O. S. 21). Behandelt man durch Lichteinwirkung violett oder schwarz gewordenes Chlorsilber mit Ammonflüssigkeit, so löst es sich unter Abscheidung einer sehr geringen Menge metallischen Silbers auf. Ag_2Cl gibt $AgCl$ und Ag (Wittstein). Bei andauerndem (etwa 24stündigem) Contact mit reinem Wasser, namentlich heissem von 75° C., wird das Chlorsilber, auch bei Ausschluss aller Lichteinwirkung, grau und — wie es scheint — in der Art zersetzt, dass sich bei dem Niederschlag etwas Silberoxyd, in dem Wasser aber etwas Chlorwasserstoffsäure findet (Mulder). — Beim Digeriren mit überschüssiger Bromkaliumlösung oder Jodkaliumlösung geht das Chlorsilber vollständig in Bromsilber, beziehungsweise Jodsilber über (Field***). — Beim Trocknen wird das Chlorsilber pulverig, beim Erhitzen färbt es sich gelb, bei 260° C.

*) Zeitschr. f. Chem. 13. 348. — **) Chem. Gaz. 1859. 137. — ***) Quarterly Journ. of the chem. soc. X, 234, — Journ. f. prakt. Chem. 73. 404.

schmilzt es zu einer durchsichtigen gelben Flüssigkeit; in sehr starker Glühhitze verflüchtigt es sich unzersetzt. Erkaltet stellt das geschmolzene Chlorsilber eine farblose oder schwach gelbliche Masse dar. Das Chlorsilber, in Chlorgas geschmolzen, absorbirt etwas Chlor; beim Erkalten entweicht dasselbe, aber nicht vollständig. Soll es vollständig ausgetrieben werden, wie dies bei ganz genauen Versuchen geschehen muss, so leitet man über das im Chlorstrom geschmolzene Chlorsilber kohlensaures Gas, bevor man erkalten lässt (Stas*). — Mit Kohle geglüht wird das Chlorsilber nicht, in einem Strome von Wasserstoff-, Kohlenwasserstoff- oder Kohlenoxydgas aber leicht zu Silber reducirt.

Zusammensetzung:

Ag . . .	107,93 . .	75,27
Cl . . .	35,46 . .	24,73
	143,39 . .	100,00

c. Das *Schwefelsilber* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen, an der Luft unveränderlichen Niederschlag dar, welcher sich, nach dem Absitzen, gut abfiltriren und auswaschen und ohne Zersetzung bei 100° C. trocknen lässt. Concentrirte Salpetersäure löst ihn unter Abscheidung von Schwefel. Cyankaliumlösung löst Schwefelsilber schwierig, am leichtesten dann, wenn letzteres aus sehr verdünnter Lösung gefällt wurde; auch die Menge des Cyankaliums ist von grossem Belang. Löst man z. B. Cyansilber in einem grossen Ueberschusse von Cyankalium, so wird durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium keine Fällung bewirkt, hat man aber nur eben die zur Lösung hinreichende Menge Cyankalium genommen, so fällt Schwefelsilber. Aus einer Lösung von Schwefelsilber in einer concentrirten Lösung von Cyankalium scheidet sich jenes bei Zusatz einer grösseren Wassermenge oft plötzlich aus (Béchamp**). Im Wasserstoffstrom geglüht geht das Schwefelsilber leicht und vollständig in metallisches Silber über (H. Rose).

Zusammensetzung:

Ag . . .	107,93 . .	87,09
S . . .	16,00 . .	12,91
	123,93 . .	100,00

d. Das *Cyansilber* stellt, frisch gefällt, einen weissen, käsigen, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Cyankalium wie auch in Ammon löslichen Niederschlag dar, welcher sich am Lichte nicht im mindesten schwärzt und, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 100° C. getrocknet werden kann. — Beim Glühen zerfällt es in Silber, welches gemengt

*) Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques, Bruxelles 1860, pag. 37. Die Gewichtsabnahme, welche etwa 100 Grm. Chlorsilber durch Austreibung des absorbirten Chlors erlitten, betrug 7 bis 13 Milligramm. — **) Journ. f. prakt. Chem. 60. 64.

mit etwas Paracyansilber zurückbleibt, und in Cyangas. — Beim Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser wird es nach Glassford und Napier unter Freiwerden von Blausäure zu schwefelsaurem Silberoxyd gelöst.

Zusammensetzung:

Ag . . .	107,93 . .	80,56
C_2N . .	26,04 . .	19,44
	133,97 . .	100,00

§. 83.

2. Bleioxyd.

Die Formen, in denen das Blei gewogen wird, sind: Bleioxyd, schwefelsaures Bleioxyd, chromsaures Bleioxyd, Chlorblei, Schwefelblei. Ausser diesen Verbindungen müssen wir noch das kohlensaure, wie auch das oxalsaure Bleioxyd näher betrachten.

a. Das *neutrale kohlensaure Bleioxyd* stellt einen schweren, weissen, pulverigen Niederschlag dar. Es ist in reinem (ausgekochtem) Wasser sehr wenig löslich (1 Theil erfordert 50550 Theile, Vers. Nr. 42. a.), ein wenig leichter in solchem, welches Ammon und Ammonsalze enthält (vgl. die Vers. Nr. 42 b. u. c.), auch in kohlensäurehaltigem Wasser löst es sich etwas mehr als in reinem. Beim Glühen verliert es seine Kohlensäure.

b. Das *oxalsaure Bleioxyd* ist ein weisses, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver. Seine Löslichkeit wird ein wenig erhöht durch die Gegenwart von Ammonsalzen (Vers. Nr. 43). In verschlossenen Gefässen erhitzt, hinterlässt es Bleisuboxyd, bei Luftzutritt geglüht, gelbes Oxyd.

c. Das *Bleioxyd* (durch Glühen des kohlensauren oder oxalsauren Salzes erhalten) stellt ein citronengelbes, zuweilen mehr röthlich- oder auch blassgelbes Pulver dar. Beim jedesmaligen Erhitzen nimmt es eine braunrothe Farbe an, ohne sein Gewicht zu verändern. In heftiger Rothglühhitze schmilzt es, beim Glühen mit Kohle wird es reducirt, erst in der Weissglühhitze verdampft es. Auf feuchtes, geröthetes Lackmuspapier gelegt, bläut es dasselbe. An der Luft zieht es langsam Kohlensäure an. Mit Salmiak geglüht, verwandelt es sich in Chlorblei. Das schmelzende Bleioxyd löst leicht Kieselsäure und damit verbundene Erden auf.

Zusammensetzung:

Pb . . .	103,50 . .	92,83
O . . .	8,00 . .	7,17
	111,50 . .	100,00

d. Das *schwefelsaure Bleioxyd* stellt ein schweres, weisses Pulver dar. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 22800 Theilen reinem

Wasser (Vers. Nr. 44*), weniger in schwefelsäurehaltigem (1 Theil erfordert etwa 36500 Theile, Vers. Nr. 45), weit mehr in solchem, welches Ammonsalze enthält, daraus durch überschüssige Schwefelsäure wieder so gut wie völlig fällbar (Vers. Nr. 46), — nicht oder fast nicht in Alkohol und Weingeist. — Von den Ammonsalzen sind namentlich das salpetersaure, essigsaure und weinsaure geeignet, als Lösungsmittel für schwefelsaures Bleioxyd zu dienen; die beiden letzteren wendet man durch Ammon stark alkalisch gemacht an (Wackenroder). — In concentrirter Salzsäure löst es sich beim Erhitzen; in Salpetersäure um so mehr, je concentrirter und wärmer sie ist. Wasser fällt es nicht aus der salpetersauren Lösung, wohl aber verdünnte Schwefelsäure, wenn sie in reichlicher Menge zugesetzt wird. Je mehr Salpetersäure vorhanden ist, um so mehr Schwefelsäure wird erfordert. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es in geringer Menge aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser (vollständiger bei Zusatz von Alkohol) fällt das gelöste nieder. — Eine mässig concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron löst das schwefelsaure Bleioxyd schon in der Kälte vollständig, rascher erfolgt die Lösung bei mässigem Erwärmen; beim Sieden schwärzt sich die Lösung unter Ausscheidung geringer Mengen von Schwefelblei (J. Löwe**). Die Lösungen einfach- und zweifach-kohlensaurer Alkalien zersetzen das schwefelsaure Bleioxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu kohlensaurem Bleioxyd. Die Lösungen der einfach-kohlensauren Alkalien, nicht die der zweifach-kohlensauren, lösen dabei etwas Bleioxyd auf (H. Rose***). In heisser Kali- oder Natronlauge löst sich das schwefelsaure Bleioxyd leicht, an der Luft und bei gelindem Glühen ist es unveränderlich, in Rothglühhitze schmilzt es ohne Zerlegung (Vers. Nr. 47), sofern jede Einwirkung reducirender Gase ausgeschlossen wird, — ist dies nicht der Fall, so nimmt das Gewicht durch Reduction des PbO, SO_3 zu PbS fortwährend ab (Erdmann†); in Weissglühhitze aber entweicht allmählich alle Schwefelsäure (Boussingault††). Beim Glühen mit Kohle bildet sich anfangs Schwefelblei. Bei gesteigerter Hitze wirkt dasselbe auf unzersetztes schwefelsaures Bleioxyd, so dass metallisches Blei und schweflige Säure resultiren. Beim Schmelzen mit Cyankalium erhält man alles Blei als Metall. Mengt man schwefelsaures Bleioxyd mit Schwefel und setzt das Gemenge im Wasserstoffstrom einer starken Rothglühhitze aus, so geht es in Einfachschwefelblei über, wobei jedoch ein Verlust kaum zu vermeiden ist, vergl. f.

Zusammensetzung:

PbO	111,50	73,60
SO_3	40,00	26,40
	151,50	100,00

*) Nach G. F. Rodwell löst sich bei 15⁰C. 1 Thl. in 31696 Thln. Wasser (Zeitschrift f. analyt. Chemie 5. 403). — **) Journal f. praktische Chemie 74. 348. — ***) Pogg. Annal. 95. 426. — †) Journ. f. prakt. Chem. 62. 381. — ††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7, 244.

e. Das *Chlorblei* stellt, durch Fällung erhalten, ein weisses krystallinisches Pulver dar; aus einer heissen, eine gewisse Menge Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit scheidet es sich in Nadeln aus, zuweilen stellt es auch keilförmige Kryställchen oder, aus stark salzsaurer Lösung abgeschieden, hexagonale Tafeln dar. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5°C. 0,946, bei Zusatz von 15 Proc. Salzsäure von 1,162 specif. Gew. 0,090, bei 20 Proc. derselben Salzsäure 0,111, bei 80 Proc. 1,498 Theile. Reine Salzsäure von dieser Stärke löst 2,900 Thle. (J. Corter Bell*). Auch salpetersäurehaltiges Wasser löst das Chlorblei schwerer als reines (1 Thl. bedarf 1636 Thle., Bischof.) Weingeist von 70 bis 80 Proc. löst Chlorblei kaum, absoluter Alkohol nicht. — An der Luft ist es unveränderlich, noch unter der Glühhitze schmilzt es ohne Gewichtsverlust. Bei Luftzutritt stärker erhitzt, verflüchtigt es sich langsam, zum Theil wird es dabei zersetzt, es entweicht Chlor, Bleioxyd-Chlorblei bleibt zurück.

Zusammensetzung:

Pb	103,50	74,48
Cl	35,46	25,52
	138,96	100,00

f. Das *Schwefelblei* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen Niederschlag dar. Bei seiner Ausfällung aus einer freie Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit ist zu beachten, dass nur bei starker Verdünnung alles Blei ausgefällt wird. Bei einem Gehalte der Flüssigkeit von 2,5 Proc. ClH z. B. wird schon nicht alles Blei ausgefällt (M. Martin**). An der Luft ist der Niederschlag unveränderlich, bei 100°C. lässt er sich nicht ohne Zersetzung trocknen. Nach H. Rose nimmt er dabei durch Oxydation an Gewicht merklich — bei länger fortgesetztem Trocknen um einige Procente — zu***). Ich habe dies vollkommen bestätigt gefunden (vergl. analyt. Belege Nr. 48). Setzt man mit etwas Schwefelpulver gemengtes Schwefelblei im Wasserstoffstrom einer gelinden Glühhitze aus, so dass das untere Viertel des Tiegels rothglühend wird, so erhält man ohne Verlust Einfachschwefelblei. Bei fortgesetztem gelindem Glühen nimmt dasselbe allmählich langsam, bei stärkerem Glühen rasch an Gewicht ab; der Gewichtsverlust rührt zum Theil von einer Verflüchtigung von Schwefelblei, hauptsächlich aber davon her, dass Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff entweicht und dass Halbschwefelblei, unter Umständen auch metallisches Blei entsteht (A. Souchay†). — In concentrirter heisser Salzsäure löst sich das Schwefelblei unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, in mässig concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefel (wenn die Säure ziemlich concen-

*) Journ. f. prakt. Chemie 105. 188. — **) Journ. f. prakt. Chemie 67. 374. — ***) Pogg. Annal. Bd. 91. 110. und Bd. 110. 134. — †) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 63.

trirt ist, bildet sich auch etwas schwefelsaures Bleioxyd). Rauchende Salpetersäure verwandelt das Schwefelblei ohne Abscheidung von Schwefel unter heftiger Einwirkung in schwefelsaures Bleioxyd.

Zusammensetzung:

Pb . . .	103,50 . .	86,61
S	16,00 . .	13,39
	119,50 . .	100,00

g. Eigenschaften und Zusammensetzung des *chromsauren Bleioxyds* siehe bei Chromsäure §. 93.

§. 84.

3. Quecksilberoxydul und 4. Quecksilberoxyd.

Das Quecksilber wird im regulinischen Zustande, als Quecksilberchlorür oder als Quecksilbersulfid, zuweilen auch als Oxyd gewogen.

a. Das *regulinische Quecksilber* stellt, wie bekannt, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, zinnweisses Metall dar. Im reinen Zustande zeigt es vollkommen blanke Oberfläche, an der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur völlig unveränderlich. Es siedet bei 360° C., verdampft auch schon bei mittlerer Sommertemperatur, jedoch höchst langsam. — Kocht man es mit Wasser anhaltend, so verwandelt sich ebenfalls ein wenig in Dampf, von welchem Spuren mit den Wasserdämpfen entweichen, während eine höchst geringe Menge in Wasser vertheilt (nicht gelöst) bleibt (vergl. Vers. Nr. 49). Aus dieser Flüssigkeit schlägt sich bei sehr langem Stehen allmählich die Spur darin suspendirten Quecksilbers vollständig nieder. Wird Quecksilber aus einer Flüssigkeit in fein zertheilter Form niedergeschlagen, so vereinigen sich die kleinen Kügelchen leicht zu einer grösseren, wenn das Quecksilber vollkommen rein ist; hängen demselben aber fremde Materien, wenn auch in geringster Menge, an, z. B. Spuren von Fett, so wird das Zusammenfliessen des Quecksilbers dadurch verhindert. — Das Quecksilber löst sich in Salzsäure, selbst in concentrirter, nicht auf, in verdünnter kalter Schwefelsäure kaum, von Salpetersäure hingegen wird es leicht gelöst.

b. Das *Quecksilberchlorür* stellt, auf nassem Wege erhalten, ein schweres, weisses Pulver dar. In kaltem Wasser ist es fast absolut unlöslich, von kochendem wird es allmählich zersetzt, die Lösung enthält Chlor und Quecksilber, der Rückstand wird bei andauerndem Kochen grau. — Sehr verdünnte Salzsäure löst das Quecksilberchlorür bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei erhöhter langsam, in der Siedehitze, unter Mitwirkung der Luft, allmählich vollständig; die Lösung enthält Quecksilberchlorid ($Hg_2Cl + ClH + O = 2HgCl + HO$). Kochende con-

centrirte Salzsäure zersetzt das Quecksilberchlorür ziemlich schnell in zurückbleibendes Quecksilber und sich lösendes Chlorid. — Kochende Salpetersäure löst es zu Chlorid und salpetersaurem Oxyd, Chlorwasser und Königswasser lösen es schon in der Kälte zu Chlorid. — Lösungen von Salmiak, Chlornatrium und Chlorammonium zersetzen es, wenig in der Kälte, mehr in der Hitze, in Metall und sich lösendes Chlorid. — In heissen Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und mehr noch von salpetersaurem Quecksilberoxyd löst sich das Quecksilberchlorür, beim Erkalten scheidet es sich krystallinisch und fast vollständig aus (Debray*). Das Quecksilberchlorür verändert Pflanzenfarben nicht, an der Luft ist es unveränderlich, bei 100° C. kann es ohne Gewichtsverlust getrocknet werden, bei stärkerem Erhitzen (noch unter der Glühhitze) verdampft es vollständig, ohne vorher zu schmelzen.

Zusammensetzung:

2 Hg . .	200,00 . .	84,94
Cl . . .	35,46 . .	15,06
	235,46 . .	100,00

c. Das *Quecksilbersulfid* stellt, auf nassem Wege erhalten, ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver dar. Salzsäure und Salpetersäure im verdünnten Zustande lösen es nicht, heisse concentrirte Salpetersäure greift es kaum, kochende Salzsäure nicht an. Bei andauerndem Erhitzen mit rother rauchender Salpetersäure geht es endlich in die weisse, in Salpetersäure nicht oder kaum irgend lösliche Verbindung $2HgS + HgO,NO_5$ über. Von Königswasser wird es leicht gelöst. Aus Quecksilberchloridlösung, welche viel freie Salzsäure enthält, wird durch Schwefelwasserstoff nur bei gehöriger Verdünnung alles Quecksilber als Quecksilbersulfid ausgefällt; bei starker Concentration dagegen scheidet sich Quecksilberchlorür und Schwefel aus (M. Martin**). Kalilauge, selbst kochende, nimmt es nicht auf, Schwefelkalium löst es, namentlich bei Gegenwart von freiem Alkali, leicht, in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium oder der entsprechenden Natriumverbindung ist es unlöslich und es wird daher aus seiner Lösung in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium durch Schwefelwasserstoff, auch durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, gefällt (C. Barfoed***). Bei kalter Digestion mit gelblichem oder stark gelbem Schwefelammonium lösen sich geringe aber doch deutlich wahrnehmbare Spuren von Schwefelquecksilber, — bei heisser Digestion aber sind die in Lösung übergehenden Spuren so gering, dass man dieselben kaum nachweisen kann†). Cyankalium und schwefligsaures Natron lösen das Quecksilbersulfid nicht. Die Auflöslichkeit des Quecksilbersulfids in Schwefelkalium bedingt es, dass man Quecksilber durch Schwefelammonium aus Lösungen nicht vollständig

*) Compt. rend. 70. 995. — **) Journ. f. prakt. Chem. 67. 376. — ***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 436. — †) Meine Versuche darüber s. Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 140.

fällen kann, welche Kali- oder Natronhydrat oder kohlensaures Kali oder Natron enthalten. Solche Lösungen können namentlich entstehen, wenn eine Quecksilberchloridlösung viel Chlorkalium oder Chlornatrium enthält, denn aus einer solchen fällt Kali- oder Natronhydrat kein Quecksilberoxyd (H. Rose*). An der Luft ist das Quecksilbersulfid (auch im feuchten Zustande) unveränderlich, bei 100° C. erleidet es keine Veränderung. In höherer Temperatur verdampft es vollständig ohne Zersetzung.

Zusammensetzung:

Hg . . .	100,00 . .	86,21
S	16,00 . .	13,79
	116,00 . .	100,00

d. Das *Quecksilberoxyd* stellt, auf trocknem Wege dargestellt, ein krystallinisches, ziegelrothes Pulver dar, welches bei jedesmaligem Erhitzen zinnoberroth, dann violettschwarz wird. Es erträgt mässige Hitze ohne zersetzt zu werden; bei anfangender Glühhitze aber zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff. War es rein, so bleibt zuletzt kein fixer Rückstand, auch dürfen alsdann die entweichenden Dämpfe Lackmuspapier nicht röthen. In Wasser löst sich das Quecksilberoxyd in Spuren, die Lösung reagirt ganz schwach alkalisch. In Salzsäure oder Salpetersäure löst sich das Quecksilberoxyd leicht.

Zusammensetzung:

Hg . . .	100,00 . .	92,59
O	8,00 . .	7,41
	108,00 . .	100,00

§. 85.

5. Kupferoxyd.

Das Kupfer wird in der Regel als Metall, als Oxyd oder als Kupfersulfür gewogen. Ausser diesen Formen müssen wir noch das Kupfersulfid, das Kupferoxydul und das Kupferschwefelcyanür genauer ins Auge fassen.

a. Das *metallische Kupfer* stellt, wie bekannt, in reinem Zustande ein eigenthümlich gefärbtes Metall dar, welches erst in der Weissglühhitze schmilzt. An trockner oder feuchter kohlensäurefreier Luft verändert sich das geschmolzene Kupfer nicht, an feuchter kohlensäurehaltiger Luft läuft es allmählich, zuerst schwarzgrau, dann blaugrün an. Gefälltes fein zertheiltes Kupfer oxydirt sich mit Wasser und Luft in Berührung, namentlich bei erhöhter Temperatur, weit rascher. — An der Luft

*) Pogg. Annal. 110. 141.

geglüht, überzieht sich das Kupfer mit einer dunkeln bald mehr aus Kupferoxydul, bald mehr aus Kupferoxyd bestehenden Schicht. — In Salzsäure löst es sich, bei Luftabschluss, in der Kälte nicht und auch in der Hitze nur wenig, namentlich wenn das Kupfer compact ist. Feinzertheiltes Kupfer dagegen löst sich beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure langsam unter Wasserstoffentwickelung auf und zwar zu Kupferchlorür (Weltzien*). Bei Gegenwart von Luft löst es sich rascher. Von Salpetersäure wird es leicht aufgenommen, von Ammon bei Luftabschluss nicht, bei Gegenwart von Luft langsam. — Bei Abschluss der Luft mit einer Lösung von Kupferchlorid in Salzsäure oder mit einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung in Berührung, verwandelt es das Chlorid in Chlorür, das Oxyd in Oxydul, indem für je 1 Aeq. Chlorid oder Oxyd 1 Aeq. Metall gelöst wird.

b. *Kupferoxyd.* Versetzt man eine verdünnte, kalte, wässerige Lösung eines Kupferoxydsalzes mit überschüssigem Kali oder Natron, so entsteht ein hellblauer, schwer auszuwaschender Niederschlag von Kupferoxydhydrat (CuO, HO), welcher mit der Flüssigkeit, aus der er gefällt wurde, in Berührung, schon bei Sommerwärme allmählich braunschwarz wird, indem er sein Hydratwasser grösstentheils verliert und in 6 CuO, HO übergeht (Souchay**). Diese Veränderung geht sogleich vor sich, wenn man die Flüssigkeit bis fast zum Sieden erhitzt. — Die von dem schwarzen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist frei von Kupfer. Es ergibt sich daraus, dass der schwarze Niederschlag in verdünnter Kalilauge unlöslich ist. Concentrirte Kali- oder Natronlauge löst dagegen Kupferoxydhydrat, ja selbst, bei längerem Erwärmen, schwarzes Kupferoxyd (O. Löw***). Die entstehenden blauen dickflüssigen Lösungen bleiben beim Kochen, selbst wenn man sie mit etwas Wasser vermischt hat, klar, beim Kochen nach stärkerer Verdünnung aber scheidet sich alles Kupfer als schwarzes Oxydhydrat aus. — Enthält eine Kupferlösung nichtflüchtige organische Substanzen, so wird durch überschüssiges Alkali auch beim Kochen niemals alles Kupfer als Oxyd gefällt. Das durch Fällung mit Kali oder Natron aus heisser verdünnter Lösung erhaltene Oxydhydrat (6 CuO, HO) hält einen Antheil Alkali mit Hartnäckigkeit zurück. Durch Auswaschen mit kochendem Wasser kann es jedoch vollständig davon befreit werden. — Nach dem Glühen stellt das durch Fällung erhaltene Oxyd wie auch das durch Zersetzung von kohlensaurem oder salpetersaurem Salz in der Hitze dargestellte ein braunschwarzes bis schwarzes Pulver dar, welches selbst bei heftigem Rothglühen über der Gas- oder Weingeistlampe, sofern alle reducirenden Gase ausgeschlossen sind, an Gewicht weder ab- noch zunimmt (Vers. Nr. 50). Bei einer dem Schmelzpunkte des Kupfers nahe liegenden Temperatur jedoch schmilzt es, verliert Sauerstoff und geht in Cu_5O_3 über (Favre und Maumené). — Mit Kohle oder unter dem Einflusse

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 136. 109. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 3. Heft. — ***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 463.

reducirender Gase geglüht, wird das Kupferoxyd überaus leicht reducirt. An der Luft andauernd erhitzt, verbrennt das entstandene metallische Kupfer wieder zu Oxyd. — Gemengt mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom, zuletzt stark, geglüht, geht das Kupferoxyd in Kupfersulfür (Cu_2S) über (H. Rose). — In Berührung mit der Atmosphäre zieht das Kupferoxyd Wasser an, und zwar schwach geglühtes schneller als heftig geglühtes (Vers. Nr. 51). — In Wasser ist das Kupferoxyd so gut wie unlöslich, von Salzsäure, Salpetersäure etc. wird es leicht aufgenommen, weniger leicht von Ammon. — Gegen Pflanzenfarben ist das Kupferoxyd indifferent.

Zusammensetzung:

Cu	31,70	79,85
O	8,00	20,15
	39,70	100,00

c. Das auf nassem Wege dargestellte *Kupfersulfid* stellt einen braunschwarzen bis schwarzen, in Wasser so gut wie völlig unlöslichen Niederschlag dar *). Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, wird er grünlich und lackmusröthend, indem sich schwefelsaures Kupferoxyd bildet; aus diesem Grunde muss das Schwefelkupfer mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser ausgewaschen werden. Das Schwefelkupfer löst sich unter Abscheidung von Schwefel leicht in kochender Salpetersäure, von Salzsäure wird es schwierig gelöst; daher kommt es, dass aus einer Kupferlösung selbst bei grossem Gehalte an freier Salzsäure alles Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wird (Grundmann **). Nur wenn man ein Kupfersalz geradezu in reiner Salzsäure von 1,1 specif. Gew. löst, bleibt etwas unausgefällt (M. Martin ***). Von Kali- und Schwefelkaliumlösung, namentlich kochender, wird Schwefelkupfer nicht, von farblosem Schwefelammonium merklich, von heissem gelbem Schwefelammonium weit mehr aufgenommen. Cyankaliumlösung löst frisch gefälltes Kupfersulfid leicht und vollständig auf. Im Wasserstoffstrom stark geglüht, geht Kupfersulfid in reines Kupfersulfür, Cu_2S, über.

d. Versetzt man die blaue Lösung, welche man erhält, wenn man zu Kupferoxydlösung Weinsäure, dann Natronlauge im Ueberschuss bringt, mit Trauben- oder Milchzuckerlösung und erwärmt, so entsteht ein pomeranzengelber Niederschlag von Kupferoxydulhydrat, welcher alles in der Lösung vorhanden gewesene Kupfer enthält und bald, namentlich bei stärkerem Erhitzen, roth wird, indem das Hydrat in Oxydul (Cu_2O) übergeht. Der in Wasser unlösliche Niederschlag hält hartnäckig Alkali zurück. Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, liefert er sich lösendes schwefelsaures Kupferoxyd und sich ausscheidendes Metall.

*) Aus den Versuchen, welche ich bei Untersuchung des Weilbacher Wassers angestellt habe, ergibt sich, dass sich 1 Thl. CuS in etwa 950000 Thln. Wasser löst. — **) Journ. f. prakt. Chem. 73. 241. — ***) Journ. f. prakt. Chem. 67. 375.

e. Das *Kupfer-Schwefelcyanür* (Cu_2CyS_2), welches immer entsteht, wenn Schwefelcyankalium mit einer Kupferoxydlösung zusammenkommt, die mit schwefliger oder unterphosphoriger Säure versetzt ist, stellt einen weissen Niederschlag dar, welcher in Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure so gut als unlöslich ist. Bei 115° C. getrocknet, enthält es noch 1 bis 3 Proc. Wasser, welches erst dann entweicht, wenn das Salz bis zu beginnender Zersetzung erhitzt wird, weshalb sich das Kupferschwefelcyanür zu directer Wägung nicht gut eignet. Bei Luftabschluss mit Schwefel geglüht, geht es in Kupfersulfür (Cu_2S) über (Rivot *). Beim Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder mit Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich unter Zersetzung. Kali- und Natronlauge scheiden unter Bildung von Schwefelcyan-Alkalimetallen Kupferoxydulhydrat aus.

f. Das *Kupfersulfür* (Cu_2S), wie man es durch Glühen des CuS im Wasserstoffstrom oder des Cu_2,CyS_2 mit Schwefel erhält, stellt eine grauschwarze krystallinische Masse dar, die sich bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung glühen und schmelzen lässt.

Zusammensetzung:

2 Cu	63,40	79,85
S	16,00	20,15
	79,40	100,00

§. 86.

6. Wismuthoxyd.

Das Wismuth wird bei Analysen als Oxyd, als Metall oder als chromsaures Wismuthoxyd (BiO_3, $2\,CrO_3$) gewogen. Ausser diesen Körpern haben wir noch das basisch kohlensaure Wismuthoxyd, das basisch salpetersaure Wismuthoxyd, das basische Chlorwismuth und das Schwefelwismuth kennen zu lernen, da diese Formen die Ueberführung des Wismuths in Oxyd oder Metall in der Regel vermitteln.

a. Das *Wismuthoxyd* stellt, durch Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Salzes erhalten, ein blass citronengelbes, in der Hitze vorübergehend dunkler gelb bis rothbraun erscheinendes Pulver dar. In starker Rothglühhitze schmilzt es, ohne an Gewicht ab- oder zuzunehmen. Mit Kohle oder in Kohlenoxyd geglüht, wird es zu Metall reducirt; auch beim Schmelzen mit Cyankalium wird es — und zwar ganz vollständig (H. Rose **) — reducirt. In Wasser ist es unlöslich, gegen Pflanzenfarben indifferent. In den Säuren, welche damit lösliche Salze bilden, löst es sich leicht. Beim Glühen mit Salmiak liefert es, unter Verpuffung, metallisches Wismuth.

*) Journ. f. prakt. Chem. 62. 252. — **) Journ. f. prakt. Chem. 61. 188.

Zusammensetzung:

Bi	208 . .	89,655
O_3 . . .	24 . .	10,345
	232 . .	100,000

b. Das *metallische Wismuth* ist weiss, ins Röthliche spielend, mässig hart, spröde, zum Krystallisiren geneigt. Es schmilzt bei 264° C., verflüchtigt sich in schwacher Weissgluth. An der Luft oxydirt es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, langsam bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasser, rascher beim Schmelzen. In verdünnter Salpetersäure löst es sich.

c. *Kohlensaures Wismuthoxyd.* Setzt man zu einer von Salzsäure freien Wismuthlösung kohlensaures Ammon im Ueberschuss, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Wismuthoxyd (BiO_3, CO_2), von dem jedoch ein Theil vom Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst wird. Erhitzt man aber das Ganze vor dem Abfiltriren, so ist das Filtrat von Wismuth frei. — (Kohlensaures Kali schlägt ebenfalls Wismuthlösungen vollständig nieder. Der Niederschlag enthält jedoch bei Anwendung desselben immer Spuren von Kali, die sich durch Auswaschen nur schwierig entfernen lassen. — Kohlensaures Natron fällt Wismuthlösungen weniger vollständig.) Der Niederschlag lässt sich leicht auswaschen. In Wasser ist er so gut wie unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure löst er sich unter Aufbrausen mit Leichtigkeit. — Beim Glühen hinterlässt er Oxyd.

d. *Basisch salpetersaures Wismuthoxyd.* Das basisch salpetersaure Wismuthoxyd, durch Vermischen einer keine oder wenig freie Säure enthaltenden Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit Wasser erhalten, stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Es lässt sich mit reinem kaltem Wasser nicht auswaschen, ohne merkliche Veränderung zu erleiden. Es wird nämlich basischer, während das Waschwasser saure Reaction zeigt und Wismuth enthält. — Anders als reines Wasser verhält sich eine kalte Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Ammon in 500 Thln. Wasser. Sie lässt das basisch salpetersaure Wismuthoxyd unverändert, so dass im Filtrat kein Wismuth nachgewiesen werden kann. Wäscht man dagegen mit einer warmen Lösung von salpetersaurem Ammon, so finden sich im Filtrate nachweisbare Spuren von Wismuth. Diese Angaben haben nur dann Gültigkeit, wenn freie Salpetersäure nicht zugegen ist (J. Löwe *). Beim Glühen geht das basisch salpetersaure Wismuthoxyd in reines Oxyd über.

e. Das *basische Chlorwismuth*, beim Zusammentreffen einer Salzsäure oder Chlornatrium enthaltenden Wismuthlösung mit vielem Wasser entstehend, ist ein blendend weisses Pulver ($2BiO_3, BiCl_3 + aq.$). Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in concentrirter Salz- oder Salpeter-Säure. Es liefert mit Cyankalium geschmolzen metallisches Wismuth.

*) Journ. f. prakt. Chem. 74. 341.

f. Das *chromsaure Wismuthoxyd* von der Formel BiO_3, 2 CrO_3, welches man beim Zusammenbringen einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit einer etwas überschüssigen Menge von saurem chromsaurem Kali erhält, stellt einen orangegelben, dichten, sich leicht absetzenden Niederschlag dar. Er löst sich nicht in Wasser, auch nicht bei Anwesenheit von etwas freier Chromsäure, wohl aber in Salzsäure und Salpetersäure. Bei 100 bis 112°C. lässt er sich trocknen, ohne Zersetzung zu erleiden (Löwe*).

Zusammensetzung:

BiO_3	232,00	69,78
2 CrO_3	100,48	30,22
	332,48	100,00

g. Das *Schwefelwismuth* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag dar. Er löst sich nicht in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen, schwefligsaurem Natron und Cyankalium. Mässig concentrirte Salpetersäure löst ihn leicht, namentlich beim Erwärmen unter Abscheidung des Schwefels zu salpetersaurem Salz. Bei Ausfällung von Wismuth aus salpetersaurer Lösung sorge man daher für genügende Verdünnung und hinlänglichen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff; Salzsäure beeinträchtigt die Fällung durch Schwefelwasserstoff nur, wenn eine sehr grosse Menge zugegen und die Flüssigkeit ganz concentrirt ist. An der Luft ist das Schwefelwismuth unveränderlich, bei 100° getrocknet, nimmt es durch Sauerstoffaufnahme fortwährend etwas an Gewicht zu; bei länger fortgesetztem Trocknen ist diese Zunahme ziemlich bedeutend (Anal. Belege Nr. 52). Mit Cyankalium geschmolzen, wird das Schwefelwismuth vollständig reducirt (H. Rose), langsamer findet die Reduction beim Glühen im Wasserstoffstrom Statt.

Zusammensetzung:

Bi	208	81,25
3 S	48	18,75
	256	100,00

§. 87.

7. Cadmiumoxyd.

Das Cadmium wird entweder als Oxyd oder als Schwefelcadmium gewogen. Ausser diesen Verbindungen interessirt uns zunächst noch das kohlensaure Cadmiumoxyd, da es die Ueberführung in Oxyd meistens vermittelt.

a. Das *Cadmiumoxyd* stellt, durch Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Salzes erhalten, ein gelbbraunes bis rothbraunes Pulver

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 291.

dar. Es schmilzt, verdampft und zersetzt sich nicht in der Weissglühhitze, löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, verändert Pflanzenfarben nicht. Beim Glühen mit Kohle, in Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffgas wird es leicht reducirt, wobei das Cadmium dampfförmig entweicht.

Zusammensetzung:

Cd	56,00	87,50
O	8,00	12,50
	64,00	100,00

b. Das *kohlensaure Cadmiumoxyd* stellt einen weissen, in Wasser und fixen kohlensauren Alkalien unlöslichen, in kohlensaurem Ammon höchst wenig löslichen Niederschlag dar. Beim Trocknen verliert er sein Wasser vollständig, beim Glühen geht er in Oxyd über.

c. Das auf nassem Wege erhaltene *Schwefelcadmium* stellt einen citronengelben bis pomeranzengelben, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen, schwefligsaurem Natron und Cyankalium unlöslichen Niederschlag dar (Vers. Nr. 53). In concentrirter Salzsäure löst er sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff leicht. Bei Ausfällung von Cadmiumlösung durch Schwefelwasserstoff hat man daher zu beachten, dass nicht allzuviel freie Salzsäure zugegen und die Flüssigkeit hinreichend verdünnt sei. Auch in verdünnter Schwefelsäure löst sich das Schwefelcadmium beim Erhitzen leicht. In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich das Schwefelcadmium unter Abscheidung von Schwefel. Es lässt sich ohne Zersetzung auswaschen und bei 100 oder 105° C. trocknen. Beim selbst gelinden Glühen des Schwefelcadmiums im Wasserstoffstrom verflüchtigt sich Cadmium in nicht unbedeutender Menge (H. Rose *) und zwar zum Theil unzersetzt, zum Theil als Cadmiumdampf.

Zusammensetzung:

Cd	56,00	77,78
S	16,00	22,22
	72,00	100,00

Metalloxyde der sechsten Gruppe.

§. 88.

1. Goldoxyd.

Das Gold wird stets im regulinischen Zustande gewogen. Ausser dieser Form haben wir noch das Schwefelgold hier zu betrachten, da das Gold nicht selten in dieser Form gefällt wird.

*) Poggend. Annal. 110. 134.

a. Das *metallische Gold* stellt, durch Fällung erhalten, ein mattes, schwärzlich braunes Pulver dar, welches beim Drücken Metallglanz annimmt; in zusammenhängender Gestalt zeigt es die bekannte, ihm eigenthümliche hochgelbe Farbe. Es schmilzt erst in der Weissglühhitze und lässt sich demzufolge mittelst einer Weingeistlampe unter keinen Umständen zum Fluss bringen. An der Luft und beim Glühen ist es völlig unveränderlich, von Wasser und einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, Königswasser löst es zu Chlorid.

Auch heisse concentrirte Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, löst beim Digeriren Gold, namentlich fein zertheiltes, zu einer gelben Flüssigkeit auf, aber Wasser fällt es wieder aus dieser Lösung (J. Spiller*).

b. *Schwefelgold.* Leitet man durch eine verdünnte, kalte Auflösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoff, so scheidet sich alles Gold als Schwefelgold (AuS_3) in Gestalt eines braunschwarzen Niederschlages ab. Lässt man den Niederschlag unter der Flüssigkeit stehen, so verwandelt er sich allmählich in metallisches Gold und freie Schwefelsäure. Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine warme Goldchloridlösung, so schlägt sich Goldsulfür (AuS) nieder, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure ($2\,AuCl_3 + 3HS + 4HO = 2AuS + 6HCl + HO,SO_3$). — Das Goldsulfid löst sich nicht in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure; von Königswasser wird es aufgenommen. Es löst sich nicht in farblosem, fast vollständig in gelbem Schwefelammonium; unter Abscheidung von Gold in Kali, vollständig in gelbem Schwefelkalium, oder in gelbem Schwefelammonium bei Zusatz von Kali, auch in Cyankalium ist es löslich. Bei gelindem Erhitzen verliert es seinen Schwefel und geht in Gold über.

§. 89.

2. Platinoxyd.

Das Platin wird immer als solches gewogen. Gefällt wird es in der Regel als Ammonium- oder Kaliumplatinchlorid, selten als Schwefelplatin.

a. Das *metallische Platin* stellt, durch Glühen des Ammonium- oder Kaliumplatinchlorids erhalten, eine graue, glanzlose, poröse Masse (Platinschwamm) dar. Es ist nur bei den allerhöchsten Temperaturgraden schmelzbar, an der Luft und im stärksten Ofenfeuer völlig unveränderlich, Wasser und einfache Säuren greifen es nicht, wässerige Alkalien kaum an. Königswasser löst es zu Chlorid.

b. Die Eigenschaften des *Ammoniumplatinchlorids* haben wir bereits oben §. 70, die des *Kaliumplatinchlorids* §. 68 kennen gelernt.

c. *Schwefelplatin.* Versetzt man eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet man in eine verdünn-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 228.

tere Schwefelwasserstoffgas, so entsteht am Anfange kein Niederschlag, nach längerem Stehen bräunt sich die Lösung und endlich setzt sich der Niederschlag ab. Erhitzt man aber die mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss versetzte Lösung allmählich, zuletzt bis zum Kochen, so scheidet sich alles gelöst gewesene Platin als (von Chlorplatin freies) Schwefelplatin ab. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, ebenso in einfachen Säuren, von Königswasser wird es gelöst. Aetzende Alkalien lösen es theilweise (unter Abscheidung von Platin), alkalische Schwefelmetalle, namentlich höher geschwefelte, wenn sie in genügendem Ueberschusse angewandt werden, vollständig. Leitet man durch Wasser, in welchem Platinsulfid vertheilt ist, Schwefelwasserstoff, so wird das Platinsulfid unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff (welcher sich an der Luft wieder davon trennt) hell graubraun. — Setzt man feuchtes Schwefelplatin der Luft aus, so zerlegt es sich allmählich, Platin wird frei, während der Schwefel in Schwefelsäure übergeht. — Beim Glühen an der Luft verglimmt das Schwefelplatin zu metallischem Platin.

§. 90.

3. Antimonoxyd.

Das Antimon wird als Antimonsulfür, als antimonsaures Antimonoxyd (antimonige Säure), oder — aber nur in seltenen Fällen — im metallischen Zustande gewogen.

a. Fällt man eine mit Weinsäure versetzte Lösung von Antimonchlorür mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen orangerothen Niederschlag von amorphem *Antimonsulfür*, mit dem am Anfange etwas basisches Chlorantimon niederfällt. Sättigt man die Flüssigkeit jedoch vollständig mit Schwefelwasserstoff und erwärmt gelinde, so wird das mitgefällte Chlorantimon zersetzt und man erhält reines Antimonsulfür. Dasselbe ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, von concentrirter Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung aufgenommen. Antimonlösungen werden daher von Schwefelwasserstoff nur dann vollständig gefällt, wenn sie nicht allzuviel freie Salzsäure enthalten und hinlänglich verdünnt sind. In verdünnter Kalilauge, Schwefelammonium und Schwefelkalium löst sich amorphes Antimonsulfür leicht, in Ammon wenig, in kohlensaurem Ammon sehr wenig, in saurem schwefligsaurem Kali nicht. Das im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete amorphe Antimonsulfür nimmt bei 100°C. nur ganz wenig an Gewicht ab; länger bei 100°C. getrocknet bleibt sein Gewicht constant. Es enthält aber alsdann immer noch eine kleine Menge Wasser, welche selbst bei 190°C. noch nicht völlig entweicht, wohl aber bei 200°C., wobei es schwarz und krystallinisch wird (H. Rose*) und analytische Belege Nr. 54). Im Kohlensäurestrom

*) Journ. f. prakt. Chem. 59. 331.

gelinde geglüht, bleibt das Gewicht des schwarz und krystallinisch gewordenen Schwefelantimons constant, nur bei stärkerem Glühen verflüchtigen sich kleine Mengen von Schwefelantimon. Bei Gegenwart von Wasser längere Zeit der Luft dargeboten, nimmt amorphes Antimonsulfür langsam Sauerstoff auf, so dass man dann beim Behandeln des Niederschlags mit Weinsteinsäure ein antimonoxydhaltiges Filtrat bekommt.

Das der Antimonsäure entsprechende Antimonsulfuret ist in Wasser, auch in Schwefelwasserstoff enthaltendem, ebenfalls unlöslich. In wässerigem Ammon löst es sich, namentlich beim Erwärmen, völlig, — in wässerigem kohlensaurem Ammon lösen sich Spuren. Beim Erhitzen des getrockneten Fünffachschwefelantimons im Kohlensäurestrom entweichen 2 Aeq. Schwefel, schwarzes krystallinisches Dreifachschwefelantimon bleibt zurück.

Beim Behandeln des Dreifach- oder Fünffach-Schwefelantimons mit rauchender Salpetersäure tritt kräftige Oxydation ein. Man erhält anfangs Antimonsäure und pulverförmig ausgeschiedenen Schwefel, beim Eindampfen zur Trockne Antimonsäure und Schwefelsäurehydrat, beim Glühen endlich antimonsaures Antimonoxyd. Auch beim Glühen des Schwefelantimons mit der 30- bis 50fachen Menge Quecksilberoxyd erhält man antimonsaures Antimonoxyd (Bunsen*). — Beim Glühen der Schwefelantimone in Wasserstoff erhält man metallisches Antimon.

Zusammensetzung:

Sb	122,00	71,77
S_3	48,00	28,23
	170,00	100,00

b. Das *antimonsaure Antimonoxyd* (früher *antimonige Säure* genannt) stellt ein weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes, unschmelzbares, bei Ausschluss reducirender Gase feuerbeständiges Pulver dar. Es löst sich kaum in Wasser, sehr schwer in Salzsäure; mit Schwefelammonium übergossen, erleidet es keine Veränderung. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, zeigt es saure Reaction.

Zusammensetzung:

Sb	122,0	79,22
O_4	32,0	20,78
	154,0	100,00

c. Das *metallische Antimon* stellt, durch Fällung auf nassem Wege erhalten, ein glanzloses, schwarzes Pulver dar. Es lässt sich ohne Veränderung bei 100°C. trocknen. In mässiger Glühhitze schmilzt es, in einem Gasstrom, z. B. in Wasserstoff, geglüht, verdampft es. Antimonwasserstoff bildet sich dabei nicht. Von Salzsäure, selbst kochender concentrirter, wird es

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 3.

kaum angegriffen, Salpetersäure verwandelt es je nach der Concentration derselben in mit mehr oder weniger antimonsaurem Antimonoxyd gemengtes Antimonoxyd.

§. 91.

4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd.

Das Zinn wird in der Regel als Zinnoxyd gewogen. Ausser dieser Verbindung interessiren uns hier zunächst die beiden Schwefelverbindungen, da sie die Ueberführung in Oxyd nicht selten vermitteln.

a. *Zinnoxyd.* Oxydirt man metallisches Zinn durch Salpetersäure oder dampft man eine Zinnlösung mit überschüssiger Salpetersäure ein, so erhält man das Hydrat des Zinnoxyds b. (Metazinnsäurehydrat) in Gestalt eines weissen Niederschlages. Derselbe löst sich nicht in Wasser, und nur in sehr geringer Menge in Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure bildet sich Metazinnchlorid, welches nicht in Salzsäure, wohl aber — nach Entfernung der überschüssigen Säure — in Wasser löslich ist. Das Metazinnsäurehydrat röthet auch nach vollständigem Auswaschen Lackmus. — Fällt man dagegen Zinnchloridlösung durch ein Alkali, durch Glaubersalz oder salpetersaures Ammon, so erhält man das Hydrat des Zinnoxyds a., welches sich in Salzsäure leicht löst. Versetzt man Metazinnchloridlösung mit Natronlauge im Ueberschuss, so scheidet sich in Natronlauge, wie auch in schwachem Weingeist unlösliches metazinnsaures Natron ab, während gewöhnliche Zinnchloridlösung beim Versetzen mit Natronlauge einen Niederschlag gibt, der sich im Ueberschuss derselben löst und auch bei starkem Zusatz nicht wieder ausscheidet (C. F. Barfoed *). — Beide Hydrate gehen beim Glühen in Zinnoxyd über. Es ist jedoch dabei zu beachten, dass das Wasser in der blossen Rothglühhitze nicht ganz vollständig entweicht; erst bei stärkerem Glühen ist dies der Fall (Dumas**). Das Zinnoxyd stellt ein strohgelbes, beim Erhitzen vorübergehend hochgelb bis braun erscheinendes, Lackmus nicht veränderndes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver dar. Mit einem Ueberschuss von Salmiak geglüht, verflüchtigt es sich vollständig als Chlorid. Mit Cyankalium geschmolzen, erhält man alles Zinn in Form von Metallkugeln, von welchen man die Schlacke ohne Zinnverlust trennen kann, wenn man zu ihrer Lösung verdünnten Weingeist verwendet und die Flüssigkeit rasch vom Zinn abgiesst (H. Rose***).

Zusammensetzung:

Sn	59	78,67
O_2	16	21,33
	75	100,00

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 260. — **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 105. 104. — ***) Journ. f. prakt. Chem. 61. 189.

b. Das *Zinnsulfürhydrat* stellt einen braunen, in Wasser, Schwefelwasserstoffwasser und verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag dar. Die Ausfällung des Zinns aus seinen Oxydullösungen durch Schwefelwasserstoff ist nur dann vollständig, wenn nicht allzuviel freie Salzsäure zugegen und die Lösung genügend verdünnt ist. Der Niederschlag löst sich nicht in Ammon, ziemlich leicht (als Sulfid) in gelbem Schwefelammonium und gelbem Schwefelkalium, leicht in heisser concentrirter Salzsäure. — Bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert er sein Wasser und geht in wasserfreies Sulfür über; bei Zutritt der Luft andauernd gelinde erhitzt, wird er in entweichende schweflige Säure und zurückbleibendes Oxyd verwandelt.

c. Das *Zinnsulfidhydrat*, aus der Lösung seiner alkalischen Sulfosalze durch Säuren ausgefällt, stellt einen hellgelben Niederschlag dar. Er hat Neigung, beim Auswaschen mit reinem Wasser ein trübes Filtrat zu liefern und die Poren des Filters zu verstopfen; beim Auswaschen mit Wasser, welches Kochsalz, essigsaures Ammon oder dergleichen enthält, ist dies nicht der Fall (Bunsen). Beim Trocknen wird der Niederschlag dunkler. Er ist in Wasser unlöslich, Ammon löst ihn schwierig, saures schwefligsaures Kali nicht, Kali und alkalische Schwefelmetalle, wie auch concentrirte heisse Salzsäure leicht. — Die Ausfällung des Zinns aus seinen Oxydlösungen durch Schwefelwasserstoff ist nur vollständig, wenn nicht allzuviel freie Salzsäure zugegen und die Flüssigkeit hinlänglich verdünnt ist. Nach C. F. Barfoed*) sind die so entstehenden Niederschläge nicht reines Zinnsulfidhydrat, sondern Gemenge desselben mit Zinnsäurehydrat, beziehungsweise Metazinnsäurehydrat. Der aus gewöhnlicher Zinnchloridlösung gefällte Niederschlag behält seine gelbe Farbe auch bei langem Stehen unter der Flüssigkeit und löst sich in überschüssiger Natronlauge klar, der aus Metazinnchloridlösung gefällte dagegen, welcher anfangs weiss erscheint und erst allmählich gelb wird, nimmt beim Aufbewahren unter der Flüssigkeit eine braune Farbe an und löst sich in überschüssiger Natronlauge mit Hinterlassung eines erheblichen Rückstandes von metazinnsaurem Natron. Bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert das Zinnsulfid je nach der Temperatur zugleich mit dem Wasser $\frac{1}{2}$ oder 1 Aeq. Schwefel und geht in Anderthalb- oder Einfach-Schwefelzinn über; bei Luftzutritt ganz langsam erhitzt, geht es in Oxyd über, während schweflige Säure entweicht.

§. 92.

6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure.

Das Arsen wägt man entweder als arsensaures Bleioxyd, als Arsensulfür, als arsensaure Ammonmagnesia, als arsensaure Magnesia, als arsensaures Uranoxyd oder als basisch arsensau-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 261.

res Eisenoxyd. Ausserdem haben wir noch das arsenikmolybdänsaure Ammon kennen zu lernen.

a. Das *arsensaure Bleioxyd* stellt im reinen Zustande ein weisses, in gelinder Glühhitze, in der es zusammenbackt, vorübergehend gelb erscheinendes, in stärkerer Hitze schmelzbares Pulver dar. Bei heftigem Glühen nimmt es an Gewicht ab, indem es ein wenig Arsensäure, welche als arsenige Säure und Sauerstoff entweicht, verliert. Wir haben in der Analyse niemals mit diesem reinen Salze, sondern mit einem Gemenge desselben mit freiem Bleioxyd zu thun.

b. Das *Arsensulfür* stellt einen hochgelben, in Wasser, auch Schwefelwasserstoff enthaltendem, unlöslichen*) Niederschlag dar. Mit Wasser gekocht oder damit mehrere Tage lang in Berührung, erleidet er eine höchst oberflächliche Zersetzung, es löst sich eine Spur arsenige Säure, während sich ein klein wenig Schwefelwasserstoff entwickelt. Diese Umstände hindern nicht, dass man den Niederschlag vollkommen gut mit Wasser auswaschen kann. Er lässt sich, ohne Zerlegung zu erleiden, bei 100° C. trocknen, wobei er alles Wasser verliert. Bei höherer Temperatur nimmt das Schwefelarsen vorübergehend eine braunrothe Farbe an, schmilzt und verdampft unzersetzt. Alkalien, kohlensaure Alkalien und alkalische Schwefelmetalle, auch saures schwefligsaures Kali lösen das Schwefelarsen leicht, concentrirte kochende Salzsäure kaum, Königswasser leicht. — Rothe rauchende Salpetersäure verwandelt es in Arsensäure und Schwefelsäure. — In Schwefelkohlenstoff ist das Arsensulfür unlöslich.

Zusammensetzung:

As ..	75 ..	60,98
S_3 ..	48 ..	39,02
	123 ..	100,00

c. Die *arsensaure Ammonmagnesia* stellt einen weissen, etwas durchscheinenden, feinkrystallinischen Niederschlag dar. Derselbe hat, im Exsiccator getrocknet, die Formel $2MgO, NH_4O, AsO_5 + 12$ aq. Bei 100° C. verliert er 11 Aeq. Wasser und hat somit, bei dieser Temperatur getrocknet, die Formel $2MgO, NH_4O, AsO_5 +$ aq. Trocknet man bei höherer Temperatur, z. B. bei 105 bis 110°, so verliert die Verbindung weiteres Wasser, bei 130° tritt dies schon sehr stark hervor (Puller**). Beim Glühen verliert sie ihr Wasser und Ammon und geht in $AsO_5, 2MgO$ über. Bei raschem Glühen wirkt das entweichende Ammoniakgas reducirend auf die Arsensäure, man erhält daher einen beträchtlichen Arsenverlust (H. Rose), bei sehr allmählich gesteigerter Temperatur gelingt es aber das Wasser

*) Aus den Versuchen, welche ich bei der Untersuchung des Weilbacher Wassers (Chemische Untersuchung der wichtigsten Nassauischen Mineralwasser von Dr. Fresenius, V. Schwefelquelle zu Weilbach, Wiesbaden, Kreidel und Niedner 1856) angestellt habe, ergibt sich, dass sich 1 Thl. AsS_3 in ungefähr 1 Million Thln. Wasser löst. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 62.

und Ammon so auszutreiben, dass eine Reduction und somit ein Arsenverlust nicht stattfindet (H. Rose, Wittstein*), Puller). Zu dem gleichen Resultate gelangt man, wenn man das Glühen in einem Strome trockenen Sauerstoffgases vornimmt. Die Verbindung löst sich sehr schwer in Wasser. 1 Thl. des bei 100°C. getrockneten Salzes erfordert 2656 Thle., 1 Thl. des wasserfreien Salzes 2788 Thle. Wasser von 15°C. In ammonhaltigem Wasser löst es sich noch weit schwieriger. 1 Thl. des bei 100°C. getrockneten Salzes erfordert 15038 Thle., 1 Thl. des wasserfreien Salzes 15786 Thle. einer Mischung von 1 Thl. Ammonflüssigkeit (specif. Gewicht 0,96) und 3 Thln. Wasser bei 15°C. — In Salmiak enthaltendem Wasser ist der Niederschlag weit leichter löslich. 1 Thl. wasserfreies Salz bedarf 886 Thle. einer Lösung von 1 Salmiak in 7 Wasser. — Gehalt an Ammon verringert die Lösungsfähigkeit der Salmiaksolution. 1 Thl. des wasserfreien Salzes bedarf 3014 Thle. einer Flüssigkeit zur Lösung, welche aus 60 Thln. Wasser, 10 Ammon (0,96 specif. Gewicht) und 1 Salmiak gemischt ist**). Viel weniger noch als in ammoniakhaltigem Wasser löst sich die arsensaure Ammon-Magnesia in einer etwas Salmiak, freies Ammon und schwefelsaure Magnesia enthaltenden Flüssigkeit und zwar fand Puller (a. a. O.) das Verhältniss 1 (wasserfreies Salz) : 32827 Lösungsmittel (10CC. Magnesiamixtur (S. 126), 200 CC. Wasser); — in noch etwas höherem Grade steigert ein Ueberschuss von arsensaurem Alkali die Schwerlöslichkeit in Ammon und Salmiak enthaltendem Wasser (Puller).

Zusammensetzung:

Die bei 100°C. getrocknete arsensaure Ammon-Magnesia enthält:

$2MgO$. .	40,00 . .	21,05
NH_4O . .	26,04 . .	13,70
AsO_5 . . .	115,00 . .	60,51
HO	9,00 . .	4,74
	190,04 . .	100,00

d. Die *arsensaure Magnesia*, wie man sie durch vorsichtiges Glühen der arsensauren Ammon-Magnesia erhält, ist eine weisse Substanz, beim Glühen im Porzellantiegel, selbst über dem Gasgebläse, unschmelzbar, bei noch höherer Temperatur aber zusammensinternd und endlich schmelzend. Die im Porzellantiegel geglühte Substanz löst sich in Salzsäure ohne Schwierigkeit, Ammon fällt aus der Lösung krystallinische arsensaure Ammon-Magnesia.

Zusammensetzung:

$2MgO$. .	40 . .	25,81
AsO_5 . . .	115 . .	74,19
	155 . .	100,00

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 19. — **) Daselbst 3. 206. — Fast genau dieselben Zahlen erhielt Puller (daselbst 10. 53).

e. *Arsensaures Uranoxyd.* Versetzt man eine Arsensäurelösung mit Kalilauge in geringem Ueberschuss, dann mit Essigsäure, bis zu stark saurer Reaction, und nun mit essigsaurem Uranoxyd, so wird alle Arsensäure als arsensaures Uranoxyd von der Formel $2\,Ur_2\,O_3$, HO, $As\,O_5$ + 8 aq. gefällt. Bei Gegenwart von Ammonsalzen entsteht eine ebenso vollständige Fällung von arsensaurem Uranoxyd-Ammon, $2\,Ur_2\,O_3, NH_4\,O, As\,O_5$ + aq. — Die Niederschläge sind blass gelblich-grün, schleimig, unlöslich in Wasser, Essigsäure und Salzlösungen, z. B. Salmiaklösung, löslich in Mineralsäuren. Kochen begünstigt die Abscheidung des Niederschlags, das Absetzen desselben wird durch Zusatz einiger Tropfen Chloroform unterstützt, das Auswaschen ist durch Aufkochen und Decantiren zu bewirken. Beide Niederschläge liefern beim Glühen $2\,Ur_2O_3$, $As\,O_5$. Dies stellt einen hellgelben Rückstand dar, der, wenn er durch Einwirkung reducirender Gase grünlich geworden, durch Befeuchten mit Salpetersäure und abermaliges Glühen gelbe Farbe annimmt. — Beim Glühen des arsensauren Uranoxyd-Ammons erhält man nur dann richtige Resultate, wenn man erst durch vorsichtiges Erhitzen das Ammon austreibt und dann glüht oder wenn man die Verbindung im Sauerstoffstrom glüht. Bei directem raschem Erhitzen der Verbindung dagegen findet theilweise Reduction der Arsensäure und in Folge dessen Arsenverlust statt (Puller*).

Zusammensetzung:

$2\,Ur_2\,O_3$	285,6	71,29
$As\,O_5$	115,0	28,71
	400,6	100,00

f. *Arsensaures Eisenoxyd.* Der weisse, schleimige Niederschlag, welchen man erhält, wenn Eisenchlorid mit dem gewöhnlichen arsensauren Natron gefällt wird, hat die Zusammensetzung $2\,Fe_2\,O_3, 3\,H\,O$, $3\,As\,O_5$ + 9 aq. Er löst sich in Mineralsäuren, aber in Arsensäure nur bei grosser Concentration der Lösung und wenn dieselbe nicht erhitzt worden ist. Sowohl durch Verdünnung als durch Erhitzen einer solchen Lösung entsteht ein Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd, beim Erkalten der erhitzten Lösung löst sich derselbe nicht wieder auf (Lunge**). In Ammonflüssigkeit löst sich das arsensaure Eisenoxyd mit gelber Farbe. Ausser der erwähnten neutralen Verbindung existiren noch mehrere andere mit grösseren Eisenoxydgehalten; so $Fe_2\,O_3, As\,O_5$, welches + 5 aq. niederfällt, wenn man Arsensäure mit essigsaurem Eisenoxyd fällt (Kotschoubey), so $2\,Fe_2\,O_3, As\,O_5$, welches man + 12 aq. erhält, wenn man halb-arsensaures Eisenoxydul mit Salpetersäure oxydirt und Ammon zufügt, so $16\,Fe_2\,O_3$, $As\,O_5$, welches sich + 24 aq. bildet, wenn die weniger basischen Verbindungen mit überschüssiger Kalilauge gekocht werden (Ber-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 72. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 185.

zelius). Die beiden letzten Verbindungen sind nicht in Ammon löslich, die letzte gleicht ganz dem Eisenoxydhydrat. — Bei der Berthier'schen Bestimmungsweise der Arsensäure erhält man Gemenge dieser verschiedenen Salze. Sie eignen sich, ihrer Unlöslichkeit in Ammon halber, um so besser, je basischer sie sind, auch lassen sie sich in dem Maasse besser auswaschen. — Beim Glühen entweicht, sofern die Hitze sehr allmählich gesteigert wird, nur das Wasser. Setzt man das Salz aber plötzlich einer starken Hitze aus (bevor das anhaftende Ammon entwichen ist), so wird hierdurch ein Theil der Arsensäure zu arseniger Säure reducirt (H. Rose).

g. *Arsenik-molybdänsaures Ammon.* Versetzt man eine Arsensäure enthaltende Flüssigkeit mit der Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure, wie man sie zur Fällung der Phosphorsäure benutzt, und zwar im Ueberschusse, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, beim Erhitzen aber scheidet sich ein gelber Niederschlag von arsenik-molybdänsaurem Ammon aus. Derselbe verhält sich zu Lösungsmitteln ähnlich wie die analoge Phosphorsäureverbindung, und ist namentlich ebenso wie diese — bei Gegenwart von überschüssiger, mit Salpetersäure in mässigem Ueberschuss versetzter Lösung von molybdänsaurem Ammon — in Wasser, Salpetersäure, verdünnter Schwefelsäure und Salzen unlöslich. Anwesenheit von viel Salzsäure oder von einer grösseren Menge von Chlormetall wirkt der vollständigen Ausfällung entgegen. — Seligsohn*) fand in der Verbindung 87,666 Proc. Molybdänsäure, 6,308 Arsensäure, 4,258 Ammon und 1,768 Wasser.

B. Formen und Verbindungen, welche zur Gewichtsbestimmung oder Scheidung der Säuren dienen.

Säuren der ersten Gruppe.

§. 93.

1. Arsenige und Arsensäure siehe bei den Basen (§. 92).
2. Chromsäure.

Die Chromsäure wird entweder als Chromoxyd, als chromsaures Bleioxyd oder als chromsaurer Baryt gewogen. Ausser diesen Verbindungen müssen wir noch das chromsaure Quecksilberoxydul betrachten, weil man die Chromsäure öfters in dieser Verbindung abscheidet.

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 481.

a. Eigenschaften des *Chromoxyds* siehe §. 76.

b. Das *chromsaure Bleioxyd* stellt, durch Fällung erhalten, einen hochgelben Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Wasser und Essigsäure, kaum in verdünnter Salpetersäure, leicht in Kalilauge. Concentrirte Salzsäure zersetzt ihn beim Kochen leicht (namentlich bei Zusatz von Alkohol) zu Chlorblei und Chromchlorid. — An der Luft ist das chromsaure Bleioxyd unveränderlich, bei 100° C. lässt es sich vollkommen trocknen. Beim Erhitzen wird es vorübergehend rothbraun, in der Glühhitze schmilzt es, über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verliert es Sauerstoff und wird zu einem Gemenge von Chromoxyd und halb-chromsaurem Bleioxyd. Mit organischen Körpern erhitzt, gibt es mit Leichtigkeit Sauerstoff an dieselben ab.

Zusammensetzung:

PbO	111,50	68,94
CrO_3	50,24	31,06
	161,74	100,00

c. Der *chromsaure Baryt* wird beim Vermischen der Auflösung eines chromsauren Alkalis mit Chlorbaryumlösung als hellgelber Niederschlag erhalten. Derselbe löst sich in Salzsäure und in Salpetersäure, aber nicht in Essigsäure. Beim Auswaschen mit reinem Wasser beginnt eine geringe Lösung des Niederschlages, sobald alle löslichen Salze entfernt sind, so zwar, dass das Waschwasser gelb gefärbt abläuft, in Salzlösungen dagegen ist der Niederschlag unlöslich. Man wendet daher zum Auswaschen am besten essigsaures Ammon an (Pearson und Richard's*). Bei mässigem Glühen wird der chromsaure Baryt nicht zersetzt.

Zusammensetzung:

BaO	76,50	60,36
CrO_3	50,24	39,64
	126,74	100,00

d. Das *chromsaure Quecksilberoxydul*, durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu einer Lösung von chromsaurem Alkali erhalten, stellt einen lebhaft rothen Niederschlag dar, welcher sich im Lichte schwärzt. Er löst sich sehr wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser, zum Theil als Oxydsalz, wenig in verdünnter Salpetersäure. Zum Auswaschen bedient man sich am besten einer verdünnten, nur wenig freie Salpetersäure enthaltenden Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, worin er unlöslich ist (H. Rose**).

3. Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wird am besten als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Die Eigenschaften desselben siehe §. 71.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 108. — **) Pogg. Ann. 53. 124.

4. Phosphorsäure.

Die hauptsächlichsten Formen, in welche man die Phosphorsäure zum Behufe ihrer Gewichtsbestimmung überführt, sind phosphorsaures Bleioxyd, pyrophosphorsaure Magnesia, basisch phosphorsaure Magnesia ($3MgO,PO_5$), basisch phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaures Uranoxyd, phosphorsaures Zinnoxyd und phosphorsaures Silberoxyd. Ausserdem müssen wir das Verhalten des phosphorsauren Quecksilberoxyduls und des phosphorsauren Molybdänsäure-Ammons kennen lernen.

a. Das *phosphorsaure Bleioxyd* erhält man bei der Analyse in der Regel nicht rein, sondern gemengt mit freiem Bleioxyd. In diesem Gemenge haben wir demnach die basische Verbindung ($3PbO,PO_5$). Dieselbe stellt im reinen Zustande ein weisses, in der Hitze ohne Zersetzung schmelzbares, in Wasser und Essigsäure, wie auch in Ammon unlösliches, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver dar.

b. *Pyrophosphorsaure Magnesia* siehe §. 74.

c. *Basisch phosphorsaure Magnesia* ($3MgO,PO_5$). Man erhält dieselbe, gemengt mit überschüssiger Magnesia, wenn man eine salmiakhaltige Lösung eines phosphorsauren Alkalis mit Magnesia vermischt, die Mischung abdampft, den Rückstand bis zur Verjagung des Salmiaks erhitzt und dann mit Wasser behandelt. Es genügt für unseren Zweck, hier anzuführen, dass die fragliche Verbindung in Wasser, sowie in den Lösungen von Alkalisalzen so gut wie unlöslich ist (Fr. Schulze*).

d. *Basisch phosphorsaures Eisenoxyd.* Fällt man eine Auflösung von Phosphorsäure oder von phosphorsaurem Kalk in Essigsäure vorsichtig mit einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd oder mit einer Mischung von Eisenalaun und essigsaurem Natron, so dass das Eisensalz nur eben erkennbar vorwaltet, so enthält der Niederschlag constant 1 Aeq. PO_5 auf 1 Aeq. Fe_2O_3 (Räwsky, Wittstein, E. Davy**), waltet dagegen das essigsaure Eisenoxyd mehr vor, so wird der Niederschlag basischer. Wittstein fand für einen bei beträchtlichem Ueberschuss von essigsaurem Eisenoxyd erhaltenen die Formel $4Fe_2O_3, 3PO_5$. Niederschläge, welche bei geringerem Ueberschuss des Fällungsmittels erhalten worden sind, haben eine wechselnde, zwischen den genannten Extremen liegende Zusammensetzung.

Phosphorsaures Eisenoxyd von der Formel Fe_2O_3,PO_5 erhielt Rammelsberg (+ 4 aq.) und später Wittstein (+ 8 aq.) durch Vermischen von schwefelsaurem Eisenoxyd mit überschüssigem phosphorsaurem Natron, während letzterer bei unzureichender Menge von phosphorsaurem

*) Journal für prakt. Chem. 63. 440.
**) Philos. Mag. XIX, p. 181. Journ. f. prakt. Chem. 80. 380.

Natron einen mehr gelblichen Niederschlag erhielt, welcher die Formel 3 (Fe_2O_3, PO_5 + 8 aq.) + (Fe_2O_3, 3 HO) hatte.

Versetzt man eine viel überschüssige Phosphorsäure enthaltende saure Flüssigkeit mit wenig Eisenoxydlösung, dann mit essigsaurem Alkali, so erhält man ebenfalls stets einen Niederschlag von der Formel Fe_2O_3, PO_5 + Wasser, somit nach dem Glühen Fe_2O_3, PO_5. Ich habe mich von der Richtigkeit dieser Angabe Wittstein's durch eigene Versuche mit positiver Gewissheit überzeugt. Zu demselben Resultate gelangte auch Fr. Mohr*). Der Niederschlag löst sich nicht in einer Salze enthaltenden Flüssigkeit, sobald aber beim Auswaschen das Wasser fast frei von Salzen geworden, fängt der Niederschlag an sich aufzulösen. Das Filtrat reagirt sauer und enthält Eisenoxyd und Phosphorsäure. Da sich hierbei der Niederschlag auch in seiner Zusammensetzung ändert, so erklärt es sich, weshalb für verschieden lang ausgewaschene Niederschläge verschiedene Zusammensetzung gefunden wurde (Fr. Mohr).

Zusammensetzung:

PO_5	71,00	47,02
Fe_2O_3	80,00	52,98
	151,00	100,00

Löst man phosphorsaures Eisenoxyd in Salzsäure, übersättigt mit Ammon und erhitzt, so erhält man basischere Salze, $3 Fe_2O_3, 2 PO_5$ (Rammelsberg), $2 Fe_2O_3, PO_5$ (Wittstein, nach längerem Auswaschen). In der ablaufenden Flüssigkeit war bei Wittstein's Versuch Phosphorsäure enthalten. Das phosphorsaure Eisenoxyd von weisser Farbe löst sich nicht in Essigsäure, wohl aber in einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd.

Kocht man letztere Lösung, so schlägt sich mit dem basisch essigsauren Eisenoxyd alle Phosphorsäure als überbasisch phosphoraures Eisenoxyd nieder. Aehnliche sehr basische Verbindungen erhält man stets (oft mit Eisenoxydhydrat gemengt), wenn man eine Lösung, welche Phosphorsäure und überschüssiges Eisenoxyd enthält, mit Ammon oder mit kohlensaurem Baryt fällt. Der durch letzteren erhaltene Niederschlag lässt sich gut abfiltriren und auswaschen, das Filtrat ist vollkommen frei von Eisenoxyd wie von Phosphorsäure, — der durch Ammon entstandene Niederschlag dagegen ist, namentlich wenn der Ueberschuss des Ammons bedeutend war, schleimig, daher weniger gut auszuwaschen, auch findet man im Filtrat stets geringe Spuren von Eisenoxyd wie von Phosphorsäure.

e. *Phosphorsaures Uranoxyd.* Versetzt man die heisse wässerige Lösung eines in Wasser oder Essigsäure löslichen phosphorsauren Salzes bei

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 250.

Gegenwart freier Essigsäure mit essigsaurem Uranoxyd, so entsteht sogleich ein Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd. Enthält die Flüssigkeit ein Ammonsalz in grösserer Menge, so enthält der Niederschlag auch noch Ammon. Dieser Niederschlag bildet sich auch dann, wenn Thonerde oder Eisenoxyd zugegen ist, er ist aber alsdann durch phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde mehr oder weniger verunreinigt. Anwesenheit von Kali- oder Natronsalzen dagegen, oder von Salzen der alkalischen Erden, ist auf die Zusammensetzung des Niederschlages ohne Einfluss.

Das phosphorsaure Uranoxyd-Ammon, $2(Ur_2O_3), NH_4O, PO_5 + xHO$, ist ein weissgelber, leicht ins Grüne spielender Niederschlag von etwas schleimiger Beschaffenheit. Man wäscht ihn daher am besten durch Aufkochen mit Wasser und Decantiren, wenigstens der Hauptsache nach, aus. Setzt man der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, einige Tropfen Chloroform zu und schüttelt oder kocht auf, so setzt sich alsdann der Niederschlag weit leichter ab, als ohne diesen Zusatz.

In Wasser löst sich der Niederschlag nicht, in Essigsäure ein wenig, leicht aber in Mineralsäuren; durch einen genügenden Ueberschuss von essigsaurem Ammon fällt derselbe beim Erhitzen wieder vollständig nieder. Beim Glühen erhält man aus dem ammoniakhaltigen, wie aus dem ammoniakfreien Niederschlage phosphorsaures Uranoxyd von der Formel $2(Ur_2O_3), PO_5$. Es besitzt eigelbe Farbe. Wirkt Kohle oder ein reducirendes Gas beim Glühen ein, so erscheint es, in Folge partieller Reduction zu phosphorsaurem Uranoxydul, grünlich, geht aber, mit etwas Salpetersäure erwärmt, leicht wieder in gelbes Oxydsalz über. Dieses ist nicht hygroskopisch und kann daher auch in einem offenen Platinschälchen geglüht und gewogen werden (A. Arendt und W. Knop*).

Zusammensetzung:

$2\,Ur_2O_3$	285,6	80,09
PO_5	71,0	19,91
	356,6	100,00**)

f. Das *phosphorsaure Zinnoxyd* erhält man bei der Analyse niemals rein, sondern gemengt mit überschüssigem Metazinnsäurehydrat und, nach dem Glühen, mit Metazinnsäure. Es hat im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie das Metazinnsäurehydrat, ist namentlich wie dieses

*) Chemisches Centralblatt 1856. 769, 803, und 1857. 177.

**) Bei der obigen Berechnung ist das Aequivalent des Urans nach Ebelmen = 59,4 gesetzt. Nimmt man dasselbe mit Péligot = 60 an, so enthält das geglühte phosphorsaure Uranoxyd 80,22 Ur_2O_3 und 19,78 Phosphorsäure. W. Knop und Arendt fanden in vier Versuchen 20,13, 20,06, 20,04 und 20,04 (in einem 20,77). Man erkennt, dass diese Zahlen besser mit der Berechnung nach dem Ebelmen'schen, als mit der nach dem Péligot'schen Uranäquivalent übereinstimmen.

nur in sehr geringem Maasse löslich in Salpetersäure. Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge entsteht phosphorsaures und metazinnsaures Kali.

g. Das *dreibasische phosphorsaure Silberoxyd* stellt ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Salpetersäure, wie auch in Ammon leicht lösliches, in Ammonsalzen schwierig lösliches Pulver dar. An der Luft ist es unveränderlich, beim Glühen färbt es sich vorübergehend rothbraun, in starker Glühhitze schmilzt es ohne Zersetzung.

Zusammensetzung:

3 AgO	347,79	83,05
PO_5	71,00	16,95
	418,79	100,00

h. *Phosphorsaures Quecksilberoxydul.* Dieses Salz wird nicht benutzt, um die Phosphorsäure in dieser Form zu wägen; es vermittelt aber die Abscheidung derselben von vielen Basen nach H. Rose's Methode. Es stellt eine weisse krystallinische Masse oder ein solches Pulver dar, ist in Wasser unlöslich, in Salpetersäure löslich, geht beim Rothglühen unter Entwickelung von Quecksilberdämpfen in geschmolzenes phosphorsaures Quecksilberoxyd über. Mit kohlensauren Alkalien geschmolzen, liefert es phosphorsaures Alkali, während Quecksilberdampf, Sauerstoff und Kohlensäure entweichen.

i. *Phosphor-molybdänsaures Ammon.* Diese Verbindung dient ebenfalls als höchst wichtige Form, um die Phosphorsäure von anderen Körpern zu scheiden. Sie stellt einen hochgelben, sich leicht absetzenden Niederschlag dar, welcher — bei 100° C. getrocknet — nach Seligsohn (im Mittel) besteht aus

Molybdänsäure	90,744
Phosphorsäure	3,142
Ammoniumoxyd	3,570
Wasser	2,544
	100,000 *)

In reinem Zustande löst sie sich in kaltem Wasser wenig (1 : 10000 nach Eggertz), in heissem ist sie löslich. Aetzende, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien, Chlorammonium und oxalsaures Ammon lösen sie schon in der Kälte leicht, schwefelsaures Ammon wenig, salpetersaures Ammon sehr wenig, salpetersaures Kali und Chlorkalium wenig. In

*) Dass der Niederschlag, unter scheinbar denselben Umständen dargestellt, nicht vollkommen gleich zusammengesetzt ist, geht aus den abweichenden Resultaten verschiedener Analytiker hervor. Sonnenschein (Journ. f. prakt. Chem. 53. 342) fand in dem bei 120° C. getrockneten Niederschlag 2,93 bis 3,12 Proc. PO_5, — Lipowitz (Pogg. Annal. 109. 135) in dem bei 20 bis 30° C. getrockneten Niederschlag 3,607 Proc. PO_5, — Eggertz (Journ. f. prakt. Chem. 79. 496) 3,7 bis 3,8.

schwefelsaurem Kali und Natron, Chlornatrium und Chlormagnesium, Schwefelsäure (concentrirter wie verdünnter), Salzsäure (starker wie verdünnter), Salpetersäure (starker wie verdünnter) ist sie löslich. Wasser, welches 1 Volumprocent gewöhnliche Salpetersäure enthält, löst im Verhältniss 6600 : 1 (Eggertz). Die lösende Wirkung der genannten Körper wird durch Erhitzen nicht aufgehoben. — Das Verhalten gegen saure Flüssigkeiten ändert sich total bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammon. Eine das letztere enthaltende verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure löst in der That den Niederschlag nicht mehr, viel Salzsäure aber wirkt — auch bei Gegenwart von überschüssigem molybdänsaurem Ammon — lösend und wirkt somit der vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure durch eine Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure entgegen. — Die Auflösung in Säuren geschieht wahrscheinlich in allen Fällen unter Zersetzung und Abscheidung der Molybdänsäure, was bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammon verhindert oder beeinträchtigt wird (J. Craw, Chem. Gaz. 1852. 216. — Pharm. Centralbl. 1852. S. 670). — Weinsäure und ähnliche organische Substanzen verhindern die Fällung des phosphor-molybdänsauren Ammons ganz und gar (Eggertz). Bei Anwesenheit eines Jodmetalles entsteht in Folge der reducirenden Einwirkung des Jodwasserstoffs auf die Molybdänsäure statt des gelben Niederschlages ein grüner oder auch gar keiner und es bildet sich eine grüne Flüssigkeit (J. W. Bill *). Gleiche Wirkung haben natürlich auch andere die Molybdänsäure reducirende Substanzen.

5. Borsäure.

Die Form, in welche man die Borsäure, wenn sie direct bestimmt werden soll, am besten überführt, ist das *Borfluorkalium*. Dasselbe wird erhalten, wenn man die Lösung eines borsauren Alkalis, bei Gegenwart einer genügenden Menge Kali, mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure in einer Silber- oder Platinschale versetzt und zur Trockne verdampft. Der in der Kälte entstehende gallertartige Niederschlag löst sich beim Erhitzen auf und scheidet sich dann beim Abdampfen in kleinen, harten, durchsichtigen Krystallen wieder ab. Die Verbindung hat die Formel KFl, BFl_3. Sie löst sich in Wasser, auch in verdünntem Weingeist, nicht aber in starkem Weingeist, auch nicht in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali. Das Salz kann bei 100⁰ C. ohne Veränderung getrocknet werden (Aug. Stromeyer **).

Zusammensetzung:

K	39,13	31,02
B	11,00	8,72
Fl_4	76,00	60,26
	126,13	100,00

*) Sillim. Journ. July. 1858. — Journ. f. prakt. Chem. 76. 191.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 82.

6. Oxalsäure.

Die Form, in der die Oxalsäure, wenn sie direct bestimmt werden soll, in der Regel gefällt wird, ist der *oxalsaure* Kalk. Zum Behufe der Bestimmung führt man diesen meist in kohlensauren Kalk oder Aetzkalk über. — Die Eigenschaften dieser Verbindungen siehe §. 73.

7. Fluorwasserstoffsäure.

Die Flusssäure wird, wenn sie direct bestimmt wird, meist als *Fluorcalcium* gewogen. Dasselbe stellt, durch Fällung erhalten, einen gallertartigen, schwer auszuwaschenden Niederschlag dar. Vor dem Abfiltriren mit Ammon digerirt, wird er dichter und weniger gallertartig. In Wasser ist er nicht völlig unlöslich, wässerige Alkalien zersetzen ihn nicht. Verdünnte Salzsäure löst ihn kaum, concentrirte mehr. Schwefelsäure zerlegt ihn in Gyps und Fluorwasserstoffsäure. An der Luft und beim Glühen ist das Fluorcalcium unveränderlich, in sehr starker Glühhitze schmilzt es, bei heftigem Glühen an feuchter Luft wird es langsam und partiell in Kalk und Fluorwasserstoff zerlegt. Beim Glühen mit Salmiak nimmt das Gewicht des Fluorcalciums beständig ab, aber die Zersetzung ist unvollständig.

Zusammensetzung:

Ca . . .	20 . .	51,28
Fl . . .	19 . .	48,72
	39 . .	100,00

Häufig, namentlich bei Gegenwart von Kieselsäure, bestimmt man das Fluor in der Weise, dass man es in *Kieselfluor* ($SiFl_2$) überführt. Es ist dies ein farbloses, an der Luft rauchendes, erstickend riechendes Gas von 3,574 specif. Gew., welches sich mit Wasser in der Art zersetzt, dass Kieselsäurehydrat und Kieselfluorwasserstoffsäure entstehen, $3\,SiFl_2 + 2\,HO = 2\,(SiFl_2, HFl) + SiO_2$.

8. Kohlensäure.

Die Kohlensäure wird, wenn sie — was selten der Fall ist — direct bestimmt wird, gewöhnlich als kohlensaurer Kalk gewogen. Die Eigenschaften desselben siehe §. 73.

9. Kieselsäure.

Wird Kieselsäure aus der wässerigen Lösung kieselsaurer Alkalien durch Säuren abgeschieden, so ist sie anfangs in Wasser vollkommen löslich. Unlöslich oder richtiger schwer löslich wird sie erst durch eine bleibende Umwandlung, die Coagulation. Concentration und höhere Temperatur begünstigen die Coagulation. Kieselsäurelösung von 10 bis 12 Proc. coagulirt bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden, und sofort, wenn sie erhitzt wird. Eine Lösung von 5 Proc. kann 5 oder 6 Tage, eine solche von 2 Proc. zwei oder drei Monate und eine von 1 Proc. mehrere Jahre aufbewahrt werden, ohne dass sie coagulirt, und Lö-

sungen, welche $^1/_{10}$ Proc. oder weniger enthalten, verändern sich durch die Zeit nicht mehr in erkennbarer Weise. Pulverförmige feste Stoffe, z. B. Graphit, beschleunigen das Coaguliren, Alkalisalze führen sie rasch herbei. Mit Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsteinsäure und Alkohol dagegen lassen sich wässerige Kieselsäurelösungen ohne Coagulation mischen. Die durch Coaguliren entstandene Kieselsäuregallerte kann mehr oder weniger reich an gebundenem Wasser sein, und sie scheint in Wasser um so weniger schwerlöslich zu sein, je grösser ihr Wassergehalt; so gibt eine Gallerte, welche 1 Proc. Kieselsäure enthält, mit kaltem Wasser eine Lösung, welche 1 Kieselsäure in etwa 5000 Wasser enthält, während eine Gallerte von 5 Proc. eine Lösung liefert, welche 1 Kieselsäure in etwa 10000 Wasser enthält. Eine noch weniger Wasser enthaltende Gallerte ist noch weniger löslich, und wenn endlich die Gallerte zu gummiartigen Massen eingetrocknet ist, so ist sie kaum irgend löslich, ebenso wie dies auch in Betreff des leichten, staubigen Kieselsäurehydrats der Fall, wie man es bei der Silicatanalyse durch Eintrocknen einer mit Salzen beladenen Kieselsäuregallerte bei 100° C. erhält (Th. Graham *). Auch in Säuren (Flusssäure ausgenommen) löst sich bei 100° C. getrocknetes Kieselsäurehydrat nur in sehr geringem Maasse, wohl aber in den Lösungen der reinen und kohlensauren fixen Alkalien, namentlich in der Hitze. Wässeriges Ammon löst Kieselsäuregallerte in ziemlicher und auch trocknes Kieselsäurehydrat in sehr merklicher Menge (Pribram **). Die Wassergehalte der bei verschiedenen Temperaturgraden getrockneten Kieselsäurehydrate sind von verschiedenen Chemikern sehr verschieden gefunden worden ***).

Beim Glühen gehen alle Kieselsäurehydrate in wasserfreie Kieselsäure über. Beim Entweichen der Dämpfe wirbeln von dem höchst feinen Pulver leicht Theilchen auf. Es lässt sich dies vermeiden, wenn man das im Tiegel befindliche Hydrat mit Wasser befeuchtet, im Wasserbade zur Trockne verdampft, dann zunächst schwacher und erst allmählich starker Hitze aussetzt.

Die durch Glühen des Hydrats erhaltene Kieselsäure erscheint in der amorphen Modification, vom specif. Gew. 2,2 bis 2,3. Sie stellt ein weisses, in Wasser, wie auch in Säuren (Flusssäure ausgenommen) unlösliches, in den Lösungen der reinen oder kohlensauren fixen Alkalien, namentlich in der Hitze, lösliches Pulver dar. Fluorwasserstoffsäure löst die amorphe Kieselsäure leicht, die Lösung hinterlässt, wenn die Kieselsäure rein war,

*) Pogg. Ann. 123. 529. — **) Zeitschr. f. anal. Chem. 6. 119.

***) Doveri (Annal. de Chim. et de Phys. 21. 40, — Annal. d. Chem. u. Pharm. 64. 256) fand in dem an der Luft getrockneten Hydrat 16,9 bis 17,8 Proc. Wasser, J. Fuchs (Annal. d. Chem. u. Pharm. 82. 119 bis 123) 9,1 bis 9,6, — G. Lippert 9,28 bis 9,95. — Doveri fand in dem bei 100° C. getrockneten Hydrat 8,3 bis 9,4, — J. Fuchs 6,63 bis 6,96, — G. Lippert 4,97 bis 5,52. — In dem durch Digestion des Stilbits mit concentrirter Salzsäure ausgeschiedenen, bei 150° C. getrockneten Hydrat fand H. Rose (Pogg. Annal. 108. 1, — Journ. für prakt. Chem. 81. 227) 4,85 Proc. Wasser.

in Platin verdampft, keinen Rückstand; mit Fluorammonium im Platintiegel erhitzt, verflüchtigt sie sich leicht. — An der Luft nimmt die geglühte amorphe Kieselsäure begierig Wasser auf und hält es bei 100 bis 150° C. noch fest zurück (H. Rose). Die hygroskopischen Eigenschaften sind um so stärker, je weniger stark die Kieselsäure geglüht worden ist (Souchay*). In den stärksten Hitzgraden schmilzt die Kieselsäure. Die entstehende Masse ist glasig und amorph. Amorphe Kieselsäure mit Salmiak geglüht, verliert anfangs an Gewicht, später, wenn sie durch das Glühen dichter geworden, nicht mehr.

Von der amorphen Kieselsäure zu unterscheiden ist die krystallisirte oder krystallinische Kieselsäure, wie sie uns im Bergkrystall, Quarz, Sand etc. entgegentritt. Sie hat ein specif. Gew. von 2,6 (Schaffgotsch) und wird viel schwieriger, auch in weit geringerer Menge von Kalilauge oder der Lösung kohlensaurer fixer Alkalien gelöst, auch von Flusssäure oder Fluorammonium langsamer angegriffen. Die krystallisirte Kieselsäure ist — auch nach schwachem Glühen — nicht hygroskopisch (Souchay).

Pflanzenfarben werden weder durch Kieselsäure noch durch ihre Hydrate verändert.

Zusammensetzung:

Si	14,00	46,67
O_2	16,00	53,33
	30,00	100,00

Säuren der zweiten Gruppe.

§. 94.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Die Form, in der dieselbe bei Gewichtsanalysen fast allein bestimmt wird, ist das *Chlorsilber*. Die Eigenschaften desselben siehe §. 82.

2. Bromwasserstoffsäure.

Die Bromwasserstoffsäure bestimmt man bei Gewichtsanalysen immer als *Bromsilber*. Dasselbe stellt, auf nassem Wege erhalten, einen gelblich weissen Niederschlag dar. Es ist in Wasser und Salpetersäure völlig unlöslich, in Ammon ziemlich, in den Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und von Cyankalium leicht löslich. Concentrirte Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, sowie von den entsprechenden Brommetallen lösen Bromsilber in sehr merklicher Menge, während es in den stark verdünnten Lösungen der genannten Salze ganz unlös-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 423.

lich ist. In den Lösungen salpetersaurer Alkalien löst sich das Bromsilber nur in Spuren, in einer concentrirten warmen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd löst es sich reichlich. Beim Digeriren mit überschüssiger Jodkaliumlösung geht es vollständig in Jodsilber über (Field). Beim Glühen im Chlorstrom geht das Bromsilber in Chlorsilber, beim Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Silber über. — Am Lichte wird es allmählich grau, endlich schwarz. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem röthlichen, beim Erkalten eine gelbe hornähnliche Masse darstellenden Fluidum. — Mit Zink und Wasser in Berührung wird es zerlegt. Es entsteht ein Schwamm von metallischem Silber, die Lösung enthält Zinkbromür.

Zusammensetzung:

Ag	107,93	57,45
Br	79,95	42,55
	187,88	100,00

3. Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure bestimmt man in der Regel als Jodsilber, zuweilen als Palladiumjodür.

a. Das *Jodsilber* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen hellgelben, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Ammon ganz schwer löslichen Niederschlag dar. Nach Wallace und Lamont*) löst sich 1 Thl. in 2493 Thln. ganz starken wässerigen Ammons (specif. Gew. 0,89), nach Martini löst sich 1 Thl. in 2510 Thln. von 0,96 specif. Gew. Von concentrirter Jodkaliumlösung wird es reichlich, von stark verdünnter gar nicht aufgenommen, in unterschwefligsaurer Natronlösung, sowie in Cyankaliumlösung löst es sich leicht, in den Lösungen salpetersaurer Alkalien nur in Spuren, in der concentrirten warmen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd reichlich. Heisse concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure verwandeln es etwas schwierig unter Austreibung des Jods in die entsprechenden Silberoxydsalze. — Am Lichte schwärzt sich das Jodsilber. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben schneidbaren Masse erstarrt. Bei Einwirkung überschüssigen Chlorgases in der Hitze geht das Jodsilber vollständig in Chlorsilber, beim Glühen in Wasserstoffgas nur unvollständig in Silber über. Von Zink wird es bei Gegenwart von Wasser unter Abscheidung metallischen Silbers und Bildung von Zinkjodür — aber auch nicht vollständig — zerlegt.

Zusammensetzung:

Ag	107,93	45,97
J	126,85	54,03
	234,78	100,00

*) Chem. Gaz. 1859. 137. — Jahresbericht von Kopp und Will. 1859. 670.

b. Das durch Fällung eines Jodalkalimetalles mit Palladiumchlorür erhaltene *Palladiumjodür* stellt einen dunkel braunschwarzen, flockigen Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Wasser, ein wenig in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium, Chlorcalcium etc.), nicht in verdünnter Salzsäure. An der Luft ist derselbe unveränderlich, an der Luft getrocknet enthält er 1 Aeq. Wasser = 5,05 Procent. Anhaltend im Vacuum oder bei höherer Temperatur (70 bis 80° C.) getrocknet, verliert derselbe sein Wasser vollständig ohne Jodverlust. Bei 100° C. getrocknet, verliert er eine Spur, bei 300 bis 400° C. alles Jod. Mit heissem Wasser kann er gewaschen werden, ohne Jod zu verlieren.

Zusammensetzung:

Pd . .	53,29 . .	29,58
J . . .	126,85 . .	70,42
	180,14 . .	100,00

4. Cyanwasserstoffsäure.

Die Cyanwasserstoffsäure führt man, sofern man sie gewichtsanalytisch und direct bestimmt, stets in Cyansilber über. Die Eigenschaften desselben siehe §. 82.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

Die Formen, in die man den Schwefelwasserstoff oder den Schwefel in Schwefelmetallen bei der Gewichtsanalyse überführt, sind das Arsensulfür, das Schwefelsilber, Schwefelkupfer oder der schwefelsaure Baryt. Die Eigenschaften der ersteren finden sich §. 82, 85, 92, die des letzteren §. 71.

Säuren der dritten Gruppe.

§. 95.

1. Salpetersäure und 2. Chlorsäure.

Beide Säuren werden niemals direct, das heisst in Verbindungen, in denen sie enthalten sind, sondern immer indirect, häufig maassanalytisch, bestimmt.

Vierter Abschnitt.

Die Gewichtsbestimmung der Körper *).

§. 96.

Nachdem wir im vorhergehenden Abschnitte die wesentlichsten Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden, in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung kennen gelernt haben, betrachten wir nunmehr die speciellen Methoden, nach denen die einzelnen Körper zum Behufe der Gewichtsbestimmung oder Trennung in diese Formen oder Verbindungen gebracht werden. Es ist nicht möglich, hierbei Vieles zusammenzufassen, indem man fast bei jedem Körper die oder jene Umstände zu beachten hat, welche, so kleinlich sie auch oft erscheinen mögen, so wichtig für die Gewinnung richtiger und genauer Resultate sind.

Fassen wir dies einerseits ins Auge und denken wir ferner daran, von welchem Belange es ist, bei der Trennung der Körper, dem eigentlichen End- und Zielpunkte der quantitativen Analyse, einen klaren Ueberblick zu gewinnen, so drängt sich uns die Meinung auf, dass es zweckmässig sein müsse, den Theil, in welchem vorzüglich die bei der Gewichtsbestimmung so nothwendigen praktischen Regeln abzuhandeln sind, von dem anderen, der die Lehre von der Trennung der Körper enthalten soll, zu scheiden. — Dieser Ueberzeugung folgend, handeln wir denn im gegenwärtigen Abschnitte nur von der Gewichtsbestimmung der Körper, worunter wir ihre Bestimmung im freien Zustande oder in Verbindungen verstehen, die nur eine Basis und eine Säure oder ein Metall und ein

*) Die Ueberschrift dieses Abschnittes könnte möglichenfalls zu der Meinung Veranlassung geben, es seien in demselben die Maassmethoden nicht enthalten. Es ist dies jedoch der Fall; denn auch das Ziel dieser Methoden ist ja die Ermittelung des Gewichts der Körper. Worin sie sich unterscheiden, ist nur die Methode, nach welcher sie dies Ziel erreichen.

Metalloid enthalten, und gehen erst im fünften Abschnitte, uns stützend auf die bis dahin weiter gewonnenen Kentnisse, zu der Trennung der Körper über. — Wir wollen, wie wir es schon in der qualitativen Analyse gethan haben, die Säuren des Arsens, ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff halber, bei den Basen abhandeln und die Elemente, welche mit Wasserstoff Säuren bilden, bei den entsprechenden Wasserstoffsäuren.

Bei jedem Körper werden wir zwei Punkte zu berücksichtigen haben, nämlich erstens die Art, wie er im isolirten Zustande oder in seinen verschiedenen Verbindungen am zweckmässigsten in Lösung gebracht wird, seine Auflösung, und zweitens die Methoden, nach welchen er in wägbare Form übergeführt oder nach denen überhaupt — etwa mit Hülfe einer Maassmethode — seine Quantität ermittelt wird, seine Bestimmung. Bei der letzteren haben wir einmal die praktische *Ausführung* nebst ihrer Begründung, sodann die *Genauigkeit* der Bestimmungsmethode zu besprechen. Jeder nämlich, der sich nur irgend mit Ausführung quantitativer Analysen beschäftigt, lernt schon in den ersten Tagen, dass die gefundene Menge einer Substanz fast nie absolut genau mit derjenigen übereinstimmt, welche man hätte finden müssen, und dass es Zufall ist, wenn dies einmal eintritt. Man ersieht leicht, dass es wichtig ist, den Grund dieser Thatsache, sowie die Grenzen der Ungenauigkeit bei den einzelnen Methoden kennen zu lernen.

Was zuerst den Grund der Ungenauigkeit anbelangt, so liegt er entweder nur in der Ausführung oder er liegt gleichzeitig in der Methode. Im letzteren Falle sagt man, die Methode sei mit einer Fehlerquelle behaftet. — Fragt man, ob denn durch grosse Sorgfalt die Ausführung nicht absolut genau gemacht werden könne, so muss geantwortet werden, dass man sich dem Ziele zwar bedeutend nähern könne, ohne aber im Stande zu sein, es je ganz zu erreichen. — Um sich davon zu überzeugen, darf man sich nur erinnern, dass unsere Gewichte und Messgefässe nie absolut genau, unsere Wagen nicht absolut richtig, unsere Reagentien nicht absolut rein sind, und selbst das destillirte Wasser meist Spuren aufgelöster Substanzen enthält, dass wir die Wägungen nicht auf den leeren Raum reduciren und dass, auch wenn wir dies thun, nur annähernde Grössen als Anhaltspunkte zur Berechnung gegeben sind, — dass sich der Feuchtigkeitszustand der Luft ändert zwischen dem Wägen des leeren und des die Substanz enthaltenden Tiegels, — dass wir das Gewicht einer Filterasche nur annähernd wissen, — dass alles Ausspülen und Auswaschen, desgleichen das Abhalten von Staub etc. nicht absolut ist, dass Glas- und Porzellangefässe, deren Verwendung sich meistens nicht vermeiden lässt, von den darin behandelten Flüssigkeiten etwas angegriffen werden etc.

Was den zweiten Punkt, die Fehlerquellen der Methoden, betrifft, so sind diese meist darin begründet, dass Niederschläge nicht völlig unlöslich, zu glühende Verbindungen nicht völlig feuerbeständig sind, zu trocknende Körper ein wenig verdampfen, dass bei Maassanalysen die

Endreaction in der Regel erst durch einen kleinen Ueberschuss der Titrirflüssigkeit eintritt, der sich je nach Verdünnung, Temperatur u. s. w. nicht immer ganz gleich bleibt etc. — Wollte man ganz streng verfahren, so könnte man wohl keine einzige Methode als völlig frei von solchen Mängeln bezeichnen, ist doch selbst der schwefelsaure Baryt nicht ganz unlöslich in Wasser. Wenn wir daher im Folgenden Methoden als von Fehlerquellen frei bezeichnen, so verstehen wir darunter, dass darin nicht die Ursachen erheblicher Unrichtigkeiten begründet sind. —

Bei allen Analysen sind wir demnach von Ursachen der Ungenauigkeit umgeben. Es ist begreiflich, dass diese sich bald addiren, bald compensiren, und dass hierdurch ein Schwanken zwischen zwei Grenzpunkten entsteht. Diese Punkte pflegt man die Fehlergrenzen einer Methode zu nennen. Bei ihrer Feststellung ist tadellose Arbeit vorausgesetzt, denn die Unrichtigkeiten, welche Folge schlechter Reagentien, falschen Wägens, unvollständigen Auswaschens, Trocknens oder Glühens, unvorsichtigen Titrirens etc. sind, lassen sich ja einer Berechnung nicht einverleiben.

Die genannten Grenzpunkte liegen, wenn die Methode von *Fehlerquellen frei ist*, sehr nahe bei einander; so wird man bei Chlorbestimmungen, wenn man sich recht viel Mühe gibt, statt 100 Theilen Chlor jedesmal zwischen 99,9 und 100,1 bekommen können, während man bei weniger guten Methoden auf weit grössere Differenzen gefasst sein muss; so wird man bei Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium leicht statt 100,0 Theilen Borsäure nur 99,0 oder noch weniger bekommen. Wir werden auf die Kritik der Methoden in dieser Beziehung unser Augenmerk ganz besonders richten.

Bei den Angaben, welche Genauigkeit bei directen Versuchen erreicht wurde, behalte ich die Bezeichnung bei, welche ich soeben gewählt habe, d. h. ich werde angeben, wie viel statt 100 Theilen, welche hätten gefunden werden müssen, wirklich erhalten worden sind. Ich bemerke ein- für allemal, dass die Zahlen sich auf die zu bestimmende Substanz, z. B. Chlor, Stickstoff, Baryt, beziehen, nicht auf die Verbindungen, in denen dieselben gewogen wurden, z. B. Chlorsilber, Platinsalmiak, schwefelsauren Baryt; denn nur nach dieser Darstellungsweise wird die Genauigkeit verschiedener Bestimmungsmethoden vergleichbar.

Ehe wir zu den einzelnen Körpern übergehen, mache ich noch darauf aufmerksam, dass eine mit der Berechnung übereinstimmende Analyse nicht immer zu der Meinung berechtigt, man habe vortrefflich gearbeitet. Gar häufig ereignet es sich am Anfange, dass man hier etwas verschüttet, dafür an einem anderen Orte nicht vollständig auswäscht und dergleichen, so dass das Endresultat doch scheinbar ganz richtig ausfällt.

Als ein bei Gewichtsanalysen allgemein anwendbares, gegen falsche Resultate schützendes Mittel verdient endlich noch aufs Nachdrücklichste empfohlen zu werden, dass man nach dem Wägen einer Substanz ihre Eigenschaf-

ten (Farbe, Zustand des Geschmolzenseins, Löslichkeit, Reaction etc.) mit denen vergleicht, welche sie zeigen muss. Ich lasse aus diesem Grunde alle Körper, welche im Laufe einer Analyse gewogen worden sind, zwischen Uhrgläsern aufheben, bis die ganze Arbeit fertig ist. Es bleibt so die Möglichkeit, jeden Körper nochmals auf eine Verunreinigung zu prüfen, auf deren mögliches Vorhandensein man manchmal erst später aufmerksam wird. — Da die Eigenschaften der zur Wägung kommenden Körper im vorigen Abschnitte ausführlich besprochen sind, begnüge ich mich im vierten Abschnitte damit, auf die bezüglichen Paragraphen des dritten zu verweisen. — Fälle, in welchen eine im ersten Abschnitte unter den allgemeinen Operationen aufgeführte Verfahrungsweise besondere Berücksichtigung verdient, werde ich dadurch bemerklich machen, dass ich den betreffenden Paragraphen in Parenthese beifüge.

I. Die Gewichtsbestimmung der Basen in Verbindungen, in welchen nur eine Base und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten ist.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon, (Lithion).

§. 97.

1. Kali.

a. Auflösung.

Das Kali und seine mit den hier in Betracht kommenden unorganischen Säuren gebildeten Salze werden in Wasser gelöst, von welchem sie alle leicht oder ziemlich leicht aufgenommen werden. — Kalisalze mit organischen Säuren werden häufig am zweckmässigsten durch andauerndes gelindes Glühen in bedeckten Tiegeln in kohlensaures Kali übergeführt. Erhitzt man zum Schmelzen, so wirkt die Kohle auf das kohlensaure Kali; es entweicht Kohlenoxyd und das kohlensaure Kali enthält Aetzkali. Beim Verkohlen findet ein geringer, beim Erhitzen zum Schmelzen (was daher zu vermeiden) ein weiterer Kaliverlust Statt.

b. Bestimmung.

Das Kali wird entweder als *schwefelsaures* oder *salpetersaures Kali*, als *Chlorkalium* oder *Kaliumplatinchlorid* gewogen, oder als *Kieselfluorkalium* gefällt und maassanalytisch bestimmt. Ueber die alkalimetrische Bestimmung freien oder kohlensauren Kalis vergleiche §. 219 und 220. — Die Bestimmung des Kalis als saures weinsteinsaures Kali, welche nur annähernde Resultate liefert, wird im speciellen Theile bei der Analyse der Kalisalze besprochen werden.

Man kann zweckmässig überführen in:

1. Schwefelsaures Kali: Kalisalze mit starken flüchtigen Säuren, z. B. Chlorkalium, Bromkalium, salpetersaures Kali etc., ferner Kalisalze organischer Säuren.

2. Salpetersaures Kali: Kaustisches Kali und Verbindungen des Kalis mit schwachen, flüchtigen, durch Salpetersäure nicht zerlegt werdenden Säuren, z. B. kohlensaures Kali (Kalisalze mit organischen Säuren).

3. Chlorkalium: Im Allgemeinen kaustisches Kali und Kalisalze mit schwachen, flüchtigen Säuren, namentlich auch solchen, welche durch Salpetersäure zerlegt werden, z. B. Schwefelkalium; ferner im Besonderen schwefelsaures, chromsaures, chlorsaures und kieselsaures Kali.

4. Kaliumplatinchlorid: Alle Kalisalze, deren Säuren in Weingeist auflöslich sind. Wichtig wird diese Bestimmungsart insbesondere bei den Salzen, deren Säuren nicht flüchtig sind, z. B. phosphorsaures Kali, borsaures Kali, — ferner bei der Trennung des Kalis vom Natron.

5. Kieselfluorkalium: Alle Kalisalze, welche in schwachem Weingeist lösliche Säuren enthalten, mit Ausnahme des borsauren Kalis.

1. *Bestimmung als schwefelsaures Kali.*

Hat man schwefelsaures Kali in wässeriger Lösung, so dampft man sie ab, glüht den Rückstand in einem Platintiegel oder einer Platinschale und wägt ihn (§. 42). Vor dem Glühen muss der Salzrückstand längere Zeit getrocknet werden, die Glühhitze ist sehr allmählich zu steigern, der Tiegel oder die Schale muss wohl bedeckt sein, andernfalls erleidet man durch Decrepitation Verlust. — Ist freie Schwefelsäure zugegen, bekommt man demnach beim Abdampfen doppelt-schwefelsaures Kali, so ist der Ueberschuss der Schwefelsäure zunächst durch Glühen (am besten durch die schief von oben auf den Schalendeckel geleitete Gasflamme), zuletzt mit kohlensaurem Ammon hinwegzuschaffen (siehe §. 68).

Eigenschaften des Rückstandes siehe ebendaselbst. Man beachte namentlich, dass sich derselbe klar lösen und dass die Lösung neutral rea-

giren muss. — Sollten Spuren von Platin zurückbleiben, so sind diese, sofern man die Schale nachher leer zu wägen beabsichtigt, zu bestimmen und von dem Gewicht des Schaleninhaltes abzuziehen. Hätte man dagegen die Schale anfangs leer gewogen, so dürfte dieser Abzug nicht stattfinden. — Die Methode erfordert vorsichtige Ausführung, schliesst aber keine Fehlerquellen ein. —

Um die oben bezeichneten Salze (Chlorkalium etc.) in schwefelsaures Kali zu verwandeln, wird ihre wässerige Lösung mit einer Quantität reiner Schwefelsäure versetzt, welche mehr als hinreicht, um alles Kali zu binden, die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand geglüht, und das noch vorhandene saure schwefelsaure Kali durch Behandeln mit kohlensaurem Ammon in neutrales verwandelt (§. 68). Da das Austreiben grösserer Mengen von Schwefelsäurehydrat sehr unangenehm ist, so vermeide man einen bedeutenden Ueberschuss. Sollte man zu wenig genommen haben, so merkt man dies leicht daran, dass zuletzt keine Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entweichen. Man befeuchtet alsdann den Rückstand aufs Neue mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft und glüht wieder. — Kleinere Mengen von Chlorkalium etc. kann man im trocknen Zustande im Platintiegel selbst vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, vorausgesetzt, dass der Tiegel geräumig ist. — Bei Brom- und Jodkalium sind Platingefässe zu vermeiden.

Kalisalze organischer Säuren verkohlt man im Platintiegel bei möglichst niedriger Temperatur, bringt nach dem Erkalten einige Krystalle reinen schwefelsauren Ammons in den Tiegel, spült die kohlige Masse mit etwas Wasser zusammen, verdampft durch Erhitzen des Platindeckel-Oehres das Wasser und das entstandene kohlensaure Ammon, dann durch gelindes Erhitzen des Tiegelbodens das überschüssige schwefelsaure Ammon. Würde dadurch die Kohle nicht schon vollständig verbrannt, so füge man kleine Mengen salpetersauren Ammons zu bis alle Kohle oxydirt ist. Das erhaltene schwefelsaure Kali wägt man (H. Kämmerer*). In der Regel wird ein schliessliches Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon sich empfehlen. — Resultate genau.

2. *Bestimmung als salpetersaures Kali.*

Allgemeines Verfahren wie in 1. Das salpetersaure Kali darf nur sehr gelinde erhitzt werden, bis es eben geschmolzen ist, sonst erleidet man in Folge entweichenden Sauerstoffs Verlust. — Eigenschaften des Rückstandes §. 68. Die Ausführung der Methode ist leicht, die Resultate sind genau. — Bei dem Ueberführen des kohlensauren Kalis in salpetersaures ist §. 38 zu berücksichtigen.

*) Zeitschr. f. analyt. Ch. 7. 221.

3. *Bestimmung als Chlorkalium.*

Allgemeines Verfahren wie in 1. Das Chlorkalium muss vor dem Glühen ebenso und aus demselben Grunde wie das schwefelsaure Kali behandelt werden. Es muss in wohlbedeckten Tiegeln oder Schalen und nicht zu stark (nur bis zur dunklen Rothglühhitze) erhitzt werden, sonst erleidet man leicht durch Verdampfung Verlust. Freie Säure erfordert keine besondere Rücksicht. — Eigenschaften des Rückstandes §. 68. Die Methode liefert bei gehöriger Vorsicht ganz genaue Resultate. — Anstatt das Chlorkalium zu wägen, kann man seine Menge auch durch Bestimmung seines Chlorgehaltes nach §. 141. b. ermitteln. Diese Methode bietet bei einer einzelnen Bestimmung keine Vortheile, gewährt aber bei einer Reihe von Versuchen Zeitersparniss.

Will man bei Bestimmung des Kalis im kohlensauren Kali das Aufbrausen vermeiden, wie dies bei in Tiegeln befindlichen, geglühten Rückständen von Kalisalzen mit organischen Säuren oft der Fall ist, so bringt man das kohlensaure Salz mit Salmiaklösung zusammen. Die letztere muss etwas im Ueberschuss zugesetzt werden. Man erhält alsdann beim *Abdampfen* und Glühen Chlorkalium, während das entstandene kohlensaure Ammon und der Ueberschuss des Chlorammoniums entweichen. —

Wie die oben besonders angeführten Kaliverbindungen in Chlorkalium übergeführt werden, wird in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren angegeben werden.

4. *Bestimmung als Kaliumplatinchlorid.*

α. Ist eine flüchtige Säure, z. B. Salpetersäure, Essigsäure etc. zugegen, so versetzt man die Lösung mit Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf, fügt eine concentrirte, möglichst neutrale Lösung von reinem Platinchlorid im Ueberschuss zu, wobei Kenntniss des Gehaltes der Platinchloridlösung an Platin (§. 63. 8) das Treffen der richtigen Menge sehr erleichtert, und verdampft in einer Porzellanschale im Wasserbade, dessen Wasser man nicht ganz zum Kochen erhitzt, bis zur Syrupconsistenz. Den Rückstand übergiesst man mit Weingeist von etwa 80 Vol. Proc., mischt vorsichtig, lässt eine Zeit lang stehen und bringt alsdann das ungelöst bleibende Kaliumplatinchlorid auf ein gewogenes Filter (was mit Hülfe einer mit Weingeist gefüllten Spritzflasche sehr leicht bewerkstelligt werden kann), süsst mit Weingeist aus, trocknet bei 130⁰ C. und wägt. Als Filter empfiehlt sich am meisten ein Asbestfiltrir-Röhrchen (Fig. 68 auf S. 101). Sein Gebrauch ist daselbst genau beschrieben. Zum Behufe des Trocknens schiebt man das durch Absaugen von der Flüssigkeit möglichst befreite Filtrirröhrchen in eine etwas weitere, aber 4 Centimeter kürzere Röhre, welche in dem Luftbad Fig. 38 S. 60 befestigt ist. Man saugt alsdann langsam Luft durch das Röhrchen, während das Luftbad — zuletzt längere Zeit hindurch auf 130⁰ C. — erhitzt wird. Den Luftstrom lässt man in der

Richtung von dem weiteren Theile nach dem engeren hin durchstreichen und trocknet ihn vor dem Eintreten in das Röhrchen durch concentrirte Schwefelsäure. — Nachdem das Trocknen beendigt und das Röhrchen gewogen ist, kann man zur Controle das Kaliumplatinchlorid leicht in Platin überführen. Man leitet zu dem Ende trocknes Wasserstoffgas durch das Röhrchen, während man es mit der Lampe mässig erhitzt. Nach beendigter Zersetzung laugt man das Chlorkalium mit Wasser aus, entfernt alles Wasser durch Absaugen unter Erhitzen des Röhrchens und wägt das erhaltene Platin, von dem 1 Aeq. einem Aeq. Kalium entspricht.

Bedient man sich zum Abfiltriren eines Papierfilters, so trocknet man zuerst bei 100⁰ C., wägt, bestimmt alsdann in einem abgewogenen aliquoten Theile die geringe Gewichtsabnahme bei 130⁰ C. und berechnet diese aufs Ganze.

β. Ist eine nicht flüchtige Säure, z. B. Phosphorsäure oder Borsäure zugegen, so bringt man das Salz erst in concentrirte wässerige Lösung, fügt alsdann etwas Salzsäure und eine concentrirte Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss zu, versetzt mit einer ziemlichen Menge möglichst starken Alkohols, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt alsdann und verfährt wie in *α.* angegeben. —

Eigenschaften des Niederschlages §. 68. Die Methode erfordert genaues Einhalten der angeführten Regeln, sie liefert befriedigende Resultate. In der Regel hat man einen unbedeutenden Verlust, weil das Kaliumplatinchlorid auch in starkem Alkohol nicht absolut unlöslich ist. Bei genauen Analysen verdampft man die alkoholischen Waschwasser unter Zusatz von Wasser und etwas reinem Chlornatrium und bei einer 75⁰ C. nicht übersteigenden Temperatur fast zur Trockne und übergiesst den Rückstand wiederum mit Weingeist. Man erhält so noch etwas weniges Kaliumplatinchlorid, welches man entweder zu dem Hauptniederschlage bringt oder auf einem besonderen Filterchen sammelt und nach der sogleich anzugebenden Methode als Platin bestimmt. — Der Zusatz von etwas Chlornatrium zum Platinchlorid hat den Zweck, der Zersetzung vorzubeugen, welcher das reine Platinchlorid leichter unterliegt als das Natriumplatinchlorid enthaltende, wenn es in alkoholischer Lösung verdampft wird. — Man vermeide die Einwirkung der oft ammoniakhaltigen Atmosphäre des Laboratoriums, damit sich nicht Platinsalmiak bilde, welcher das Gewicht des Kaliumplatinchlorids erhöhen würde.

Da das Sammeln eines Niederschlages auf einem gewogenen Papierfilter zeitraubend und bei geringen Quantitäten auch ungenau ist, so sammelt man, wenn man kein Filtrirröhrchen anwenden will, kleine Mengen Kaliumplatinchlorid (bis etwa 0,03 Grm.) besser auf einem ganz kleinen, nicht gewogenen Papierfilter, trocknet, bringt den in das Filter eingewickelten Niederschlag in einen kleinen bedeckten Porzellantiegel, lässt das Filter langsam verkohlen, nimmt alsdann den Deckel weg, verbrennt die Filterkohle und lässt den Tiegel erkalten. Man legt jetzt eine ganz

kleine Quantität reine Oxalsäure in denselben, bedeckt und erhitzt anfangs gelinde, zuletzt stark. Durch den Zusatz der Oxalsäure wird die vollständige Zersetzung des Kaliumplatinchlorids, welche durch blosses Glühen nicht gut zu erreichen ist, sehr erleichtert. Selbstredend kann man die Oxalsäure auch durch einen Wasserstoffstrom ersetzen. Man übergiesst den erkalteten Inhalt des Tiegels mit Wasser, wäscht das Platin aus, bis das letzte Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, trocknet, glüht und wägt das Platin. In der Regel kann dieses Auswaschen durch blosses Decantiren bewirkt werden.

5. *Bestimmung als Kieselfluorkalium.*

Man bringt in einem Becherglase zu der ziemlich concentrirten Lösung des Kalisalzes eine genügende Menge Kieselfluorwasserstoffsäure *) und hierauf das gleiche Volumen reinen starken Weingeistes. War das Kalisalz schwer löslich, z. B. Kaliumplatinchlorid, so erwärmt man es mit der Kieselfluorwasserstoffsäure, bevor man den Weingeist zufügt. Nachdem sich das Kieselfluorkalium, welches sich unter diesen Umständen als durchscheinender Niederschlag abscheidet, vollständig abgesetzt hat, filtrirt man ab und wäscht das Becherglas sammt dem Niederschlage mit schwachem Weingeist (gleiche Volumina starken Weingeistes und Wassers) aus, bis die Waschflüssigkeit auf empfindliches Lackmuspapier nicht mehr sauer reagirt. Man bringt hierauf das Filter sammt dem Niederschlage in das zum Fällen benutzte Becherglas, übergiesst mit Wasser, setzt etwas Lackmustinctur zu, erhitzt auf einem Netzblech zum Sieden und fügt nun Normal-Kali- oder Natronlauge (§. 215) oder — bei kleineren Mengen Kieselfluorkaliums — Zehntel-Normal-Alkalilauge zu, bis die Flüssigkeit eben blau wird und auch bei etwas fortgesetztem Sieden blau bleibt. Da sich hierbei $KFl, Si Fl_2$ mit $2 K O$ umsetzt zu $3 K Fl + Si O_2$, so entsprechen 2 Aeq. Alkali in der zugesetzten Lauge 1 Aeq. vorhandenen und als Kieselfluorkalium gefälltem Kali (Fr. Stolba **).

Enthält die Lösung des Kalisalzes grössere Mengen freier Säure, namentlich Schwefelsäure, so sind diese durch Erhitzen zu entfernen, bevor man Kieselfluorwasserstoffsäure zusetzt. — Kleine Mengen von Ammonsalzen schaden nicht, grössere sind zu entfernen. — Dass andere durch Kieselfluorwasserstoffsäure fällbare Metalle nicht zugegen sein dürfen, bedarf kaum der Erwähnung; — die Resultate sind befriedigend. Stolba erhielt 99,2 bis 100 Proc. — Da sich das Kaliumplatinchlorid leicht in Kieselfluorkalium umwandeln lässt, so kann man bei technischen Analysen das Kali als ersteres abscheiden und dann darin das Kali als letzteres titriren (Stolba a. a. O).

*) W. Knop u. W. Wolf fällen anstatt mit Kieselfluorwasserstoffsäure mit kieselflusssaurem Anilin (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 471.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 298.

§. 98.

2. Natron.

a. Auflösung.

Vom Natron und seinen Salzen gilt ohne Ausnahme das beim Kali (§. 97) Angeführte.

b. Bestimmung.

Das Natron wird nach §. 69 entweder als *schwefelsaures* oder *salpetersaures Natron*, als *Chlornatrium* oder als *kohlensaures Natron* bestimmt. Ueber die alkalimetrische Bestimmung freien und kohlensauren Natrons vergl. §. 219 u. 220.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefelsaures Natron, 2. Salpetersaures Natron,
3. Chlornatrium: Im Allgemeinen die Natronsalze, welche den unter den analogen Kaliverbindungen angeführten Kalisalzen entsprechen.
4. Kohlensaures Natron: Kaustisches Natron, doppelt-kohlensaures Natron, Natronsalze mit organischen Säuren, auch salpetersaures Natron und Chlornatrium.
5. Kieselfluornatrium: die Natronsalze, welche in schwachem Weingeist lösliche Säuren enthalten, mit Ausnahme des borsauren Natrons.

Im borsauren Natron bestimmt man das Natron am besten als schwefelsaures Natron (s. §. 136).

Die Bestimmung des Natrons im phosphorsauren Natron geschieht als Chlornatrium, salpetersaures oder kohlensaures Natron (s. §. 135).

Natronsalze mit organischen Säuren bestimmt man entweder wie die entsprechenden Kaliverbindungen als schwefelsaures Salz, Chlormetall oder salpetersaures Salz, oder man wägt (was bei Kali weniger gut geht) als kohlensaures Salz. Letztere Methode ist empfehlenswerth. Man beachte jedoch dabei, dass, wenn Kohle auf schmelzendes kohlensaures Natron wirkt, Kohlenoxyd entweicht und Aetznatron in nicht unerheblicher Menge entsteht.

1. *Bestimmung als schwefelsaures Natron.*

Hat man es allein in wässeriger Lösung, so dampft man ab, glüht und wägt den Rückstand in einem bedeckten Platingefäss (§. 42). Man hat nicht, wie bei dem schwefelsauren Kali, durch Decrepitation einen Verlust zu befürchten. Freie Schwefelsäure wird wie bei jenem entfernt. In Betreff der Ueberführung von Chlornatrium etc. sowie von Natronsalzen

mit organischen Säuren in schwefelsaures Salz gilt das beim Kali Angeführte. Eigenschaften des Rückst. §. 69. — Die Methode ist leicht ausführbar und genau.

2. *Bestimmung als salpetersaures Natron.*

Verfahren wie in 1. Es gilt bei demselben das bei der Bestimmung des salpetersauren Kalis (§. 97) Angeführte. Eigenschaften des Rückst. §. 69.

3. *Bestimmung als Chlornatrium.*

Verfahren wie in 1. Die bei der Bestimmung des Kalis als Chlorkalium angeführten Regeln gelten ohne Ausnahme auch hier. Der Umstand, dass das Chlornatrium in der Hitze schwerer flüchtig ist, als das Chlorkalium begünstigt die Genauigkeit der Bestimmung. Eigenschaften des Rückst. §. 69.

Die Ueberführung des schwefelsauren, chromsauren, chlorsauren und kieselsauren Natrons in Chlornatrium geschieht nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren anzugebenden Methoden.

4. *Bestimmung als kohlensaures Natron.*

Hat man es allein in wässeriger Lösung, so dampft man ab, glüht mässig und wägt den Rückstand. Resultate völlig genau. Eig. des Rückst. §. 69.

Will man kaustisches Natron als kohlensaures Natron bestimmen, so versetzt man seine wässerige Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammon, dampft bei gelinder Hitze ab und glüht den Rückstand.

Doppelt-kohlensaures Natron führt man in einfach-kohlensaures über, indem man es glüht. Die Wärme ist sehr langsam zu steigern, der Tiegel wohl bedeckt zu halten. — Ist das doppelt-kohlensaure Natron in Lösung, so verdampft man dieselbe in einer geräumigen Silber- oder Platinschale zur Trockne und glüht.

Um das Natron in Salzen mit organischen Säuren als kohlensaures wägen zu können, glüht man dieselben in einem bedeckten Platintiegel. Die Hitze ist sehr allmählich zu steigern. Wenn sich die Masse nicht mehr bläht, und der Verkohlungsprocess gänzlich beendigt ist, erwärmt man den Inhalt des Tiegels mit Wasser, filtrirt die ungelöst bleibende Kohle ab, wäscht sie vollständig aus, verdampft unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammon das Filtrat sammt den Waschwassern zur Trockne und glüht den Rückstand. Der Zusatz des kohlensauren Ammons hat den Zweck, etwa gebildetes Aetznatron in kohlensaures Natron überzuführen. Die Methode liefert zwar bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate, doch ist ein kleiner Natronverlust beim Verkohlen schwer zu vermeiden.

Die auf dem Filter zurückgebliebene Kohle verbrennt man. Bliebe ein in Wasser löslicher Rückstand, so wäre dessen Lösung der Hauptlösung zuzufügen.

Soll salpetersaures Natron oder Chlornatrium in kohlensaures Salz übergeführt werden, so kann dies einfach dadurch geschehen, dass man die wässerige Lösung mit einem mässigen Ueberschuss von vollkommen reiner Oxalsäure unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers wiederholt zur Trockne verdampft. Hierbei entweicht alle Salpetersäure, theils zersetzt, theils unzersetzt, ebenso alle Chlorwasserstoffsäure. Glüht man jetzt den Rückstand, bis die überschüssige Oxalsäure entfernt ist, so bleibt kohlensaures Natron.

§. 99.

3. Ammoniumoxyd (Ammon).

a. Auflösung.

Das Ammon, sowie alle seine Salze mit hier in Betracht kommenden Säuren, können in Wasser gelöst werden; es ist jedoch, wie aus dem unten Stehenden zu ersehen, nicht bei allen Bestimmungsmethoden nothwendig, die Ammonsalze erst in Lösung zu bringen.

b. Bestimmung.

Das Ammon wird nach §. 70 entweder als *Chlorammonium* oder als *Ammoniumplatinchlorid* gewogen. In diese Formen kann man es entweder direct oder indirect (das heisst: nachdem man es als Ammoniak ausgetrieben und wieder an eine Säure gebunden hat) überführen. Zuweilen bestimmt man das Ammon auch durch Abscheidung als Ammoniumplatinchlorid und Ermittelung des darin enthaltenen Platins. — Häufig wird das Ammon auch mittelst Maassanalyse, selten aus dem Volumen des Stickgases bestimmt.

1. In Chlorammonium lässt sich direct überführen das Ammoniakgas und seine wässerige Lösung, sowie die Ammonsalze, welche schwache flüchtige Säuren enthalten (kohlensaures Ammon, Schwefelammonium etc.).
2. In Ammoniumplatinchlorid lassen sich direct alle diejenigen Salze überführen, welche in Alkohol lösliche Säuren enthalten, z. B. schwefelsaures, phosphorsaures Ammon etc.
3. Die Austreibung des Ammoniaks aus den Ammonverbindungen und die darauf sich gründenden Bestimmungen sind bei allen Ammonsalzen zulässig, ebenso die Ermittelung des Ammons aus dem Volumen des Stickstoffs.

Da die Austreibung des Ammoniaks auf trocknem Wege (durch Glühen mit Natronkalk), sowie die Bestimmung desselben aus dem Volumen

des Stickgases (durch Glühen mit Kupferoxyd) genau in derselben Weise ausgeführt wird, wie die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen, so verweise ich in Betreff dieser Methoden auf den Abschnitt über Elementaranalyse organischer Körper, — und da die Bestimmung des Ammoniaks durch Zersetzung seiner Verbindungen mittelst einer bromirten Lösung von unterchlorigsaurem Natron bei der Analyse der Bodenarten (im speciellen Theile) doch besprochen werden muss, so übergehe ich auch diese Methode hier. — In Betreff der alkalimetrischen Bestimmung des freien Ammoniaks verweise ich auf §. 219 u. 220 und in Betreff der colorimetrischen mit Nessler'schem Reagens auf das bei der Analyse der natürlichen Gewässer (§. 205) Anzuführende.

1. *Bestimmung als Chlorammonium.*

Hat man Chlorammonium in wässeriger Lösung, so verdampft man im Wasserbade und trocknet den Rückstand bei 100° C., bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt (§. 42). Die Methode gibt genaue Resultate. Der Verlust durch Verdampfen von Salmiak ist höchst unbedeutend. Der directe Versuch (Nr.15) ergab 99,94 statt 100. Das Nähere siehe bei den Details des Versuches. — Gegenwart von freier Salzsäure verändert an dem Verfahren nichts, daher man zur Bestimmung von kaustischem Ammon dasselbe vor dem Abdampfen nur mit Salzsäure zu übersättigen braucht*). Hat man mit kohlensaurem Ammon zu thun, so verfährt man in gleicher Weise, nimmt jedoch das Uebersättigen sowohl wie auch das Erwärmen bis zur Austreibung des kohlensauren Gases in einem schief stehenden Kolben vor. Bei der Analyse von Schwefelammonium verfährt man gerade so, nur filtrirt man nach dem Entweichen des Schwefelwasserstoffs etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, ehe man zur Trockne verdampft. Anstatt das Chlorammonium zu wägen, kann man seine Menge auch durch Bestimmung seines Chlorgehaltes nach §. 141. b. ermitteln (vergl. Chlorkalium §. 97. 3).

2. *Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid.*

Man verfährt genau wie oben bei der Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid (§. 97. 4) und zwar bei Salzen mit flüchtigen Säuren nach *α**), bei solchen mit nicht flüchtigen Säuren nach *β*.

Die Methode gibt genaue Resultate. Zur Controle kann man den Platinsalmiak glühen und das Ammon noch einmal aus dem zurückbleibenden Platin berechnen. Die Resultate müssen übereinstimmen. Hat man den Platinsalmiak in einem Filtrirröhrchen, so leitet man einen langsamen Luftstrom durch dasselbe und erhitzt mit der Lampe sehr vor-

*) Gunning (Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 480) hat darauf aufmerksam gemacht, dass durch den Ammoniakgehalt des Leuchtgases abdampfende Flüssigkeiten Ammoniak aufnehmen können, was bei ganz genauen Untersuchungen in Betracht zu ziehen ist.

sichtig, befindet er sich dagegen in einem Papierfilter, so ist es am besten, den Niederschlag im Filter eingewickelt bei aufgelegtem Tiegeldeckel lange Zeit mässig zu erhitzen, darauf bei geöffnetem Deckel und schief gelegtem Tiegel die Filterkohle bei allmählich gesteigerter Hitze zu verbrennen (H. Rose). — Ist der Platinsalmiak rein, wie schon aus seiner Farbe und Beschaffenheit zu ersehen, so kann diese Controle erspart werden. Erhitzt man nicht ganz behutsam, so erhält man bei der Bestimmung aus dem Platin einen kleinen Verlust, veranlasst durch mit den Salmiakdämpfen weggerissenen Platinsalmiak. — Sehr kleine Mengen von Ammoniumplatinchlorid sammelt man auf einem nicht gewogenen Filter und führt sie nach dem Trocknen durch Glühen ohne Weiteres in Platin über *).

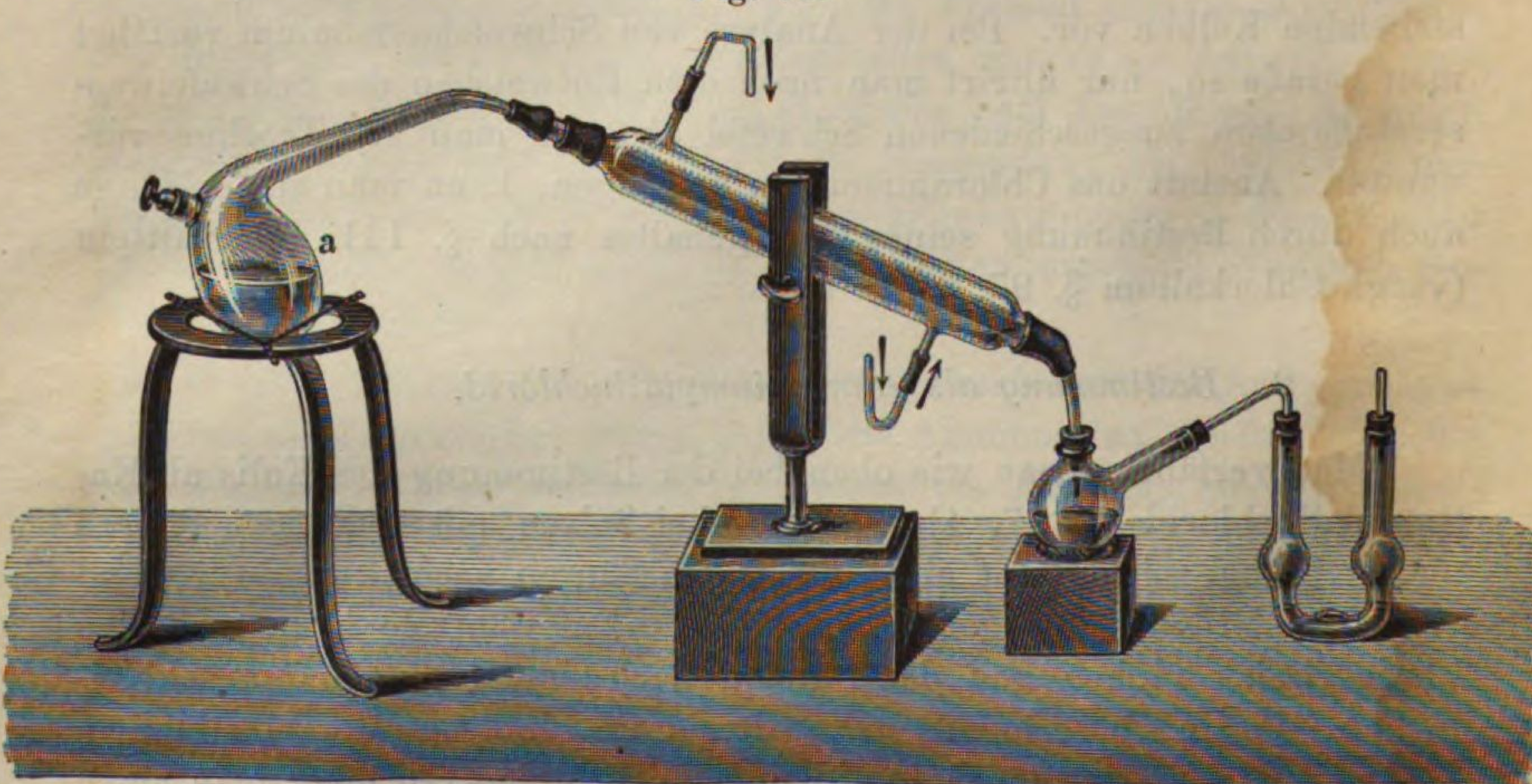
3. *Bestimmung durch Austreibung des Ammoniaks auf nassem Wege.*

Diese Methode, welche bei allen Ammonsalzen angewendet werden kann, lässt sich auf dreierlei Weise ausführen. Bei den zwei ersten Methoden wird das ausgetriebene Ammoniak aufgefangen, bei der dritten ist die Bestimmung eine indirecte.

a. Austreibung durch Destillation mit Kalilauge, Natronlauge, Kalkmilch oder gebrannter Magnesia. Letztere wendet man an, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen vorhanden sind, welche beim Kochen mit Alkalien oder Kalk Ammoniak liefern können.

Man wägt die auf Ammongehalt zu prüfende Substanz in einem

Fig. 78.



kleinen, 3 Centimeter langen, 1 Centimeter weiten Glasröhrchen ab und bringt sie sammt diesem in die kleine tubulirte Retorte *a* (Fig. 78), in

*) Bei directen Versuchen, aus reinem und vollständig wasserfreiem Platinsalmiak

welcher sich eine geeignete Menge mässig concentrirte Kalilauge, Natronlauge, Kalkmilch oder in Wasser aufgeschlämmte Magnesia befindet, die, um jede Spur von Ammon zu entfernen, längere Zeit gekocht worden, dann aber wieder vollständig erkaltet ist. Die weitere Anordnung des Apparates ergibt sich aus der Zeichnung. Wie man ersieht, kommt bei dem Apparate das ammoniakalische Destillat nicht in Berührung mit Kork oder Kautschuk, und es ist dies wichtig, weil sonst von diesen leicht etwas ammoniakalische Flüssigkeit zurückgehalten wird.

Soll das ausgetriebene Ammoniak maassanalytisch bestimmt werden, so bringt man eine abgemessene Menge Normal-Salzsäure, Normal-Schwefelsäure oder Normal-Oxalsäure (§. 215) grössserentheils in die Vorlage, kleinerentheils in das Uförmige Rohr, giesst in letzteres noch etwas Wasser und färbt die vorgeschlagenen Flüssigkeiten mit Lackmustinctur eben deutlich roth. Das schief abwärts gerichtete Ende der Kühlröhre tauche nicht in die Flüssigkeit der Vorlage; die im Uförmigen Rohre enthaltene Flüssigkeit muss den unteren Theil des Rohrs vollkommen erfüllen, darf aber nur wenig in die aufsteigenden Schenkel reichen, da sonst beim Durchstreichen von Luftblasen leicht etwas von der Flüssigkeit herausgetrieben wird. — Die Quantität der vorgeschlagenen Säure muss mehr als hinreichend sein, alles entwickelte Ammoniak zu binden.

Nachdem der Apparat vorgerichtet ist und alle Theile gut schliessen, erhitzt man den Kochkolben bis zum gelinden Sieden seines Inhaltes, und erhält dieses so lange, bis die aus dem Kühlrohre abfliessenden Tropfen schon längere Zeit aufgehört haben, die vorgeschlagene Flüssigkeit an der Berührungsstelle irgendwie zu bläuen. Bevor man die Erhitzung beendigt, klemmt man einen Streifen Curcumapapier in den Tubulus der Retorte und überzeugt sich, dass derselbe sich nicht mehr bräunt. Man lüftet jetzt den Stopfen der Retorte, lässt eine halbe Stunde stehen, giesst den Inhalt der Vorlagen in ein Becherglas, spült wiederholt mit kleinen Mengen Wasser nach, bestimmt schliesslich die Quantität der noch freien Säure durch titrirte Natronlauge, erfährt so die durch Ammoniak gebundene Säure und berechnet hieraus die Menge des letzteren (§. 220). Resultate genau (Analyt. Belege Nr. 55).

Soll das ausgetriebene Ammoniak gewichtsanalytisch bestimmt werden, so schlägt man eine beliebige, aber überschüssige Menge Salzsäure vor und bestimmt den entstandenen Salmiak entweder durch blosses Abdampfen nach 1., weit besser aber als Ammoniumplatinchlorid nach 2.

b. Austreibung durch Kalkmilch ohne Anwendung von Wärme, nach Schlösing. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass eine freies Ammoniak enthaltende wässerige Lösung, in einem flachen Ge-

das Platin durch vorsichtiges Glühen zu gewinnen, erhielt einer meiner Schüler, Herr Lucius, 44,1 bis 44,30 Proc. statt 44,30.

fässe und bei geringer Flüssigkeitshöhe an der Luft stehend, ihr Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur schon nach relativ kurzer Zeit gänzlich verdunsten lässt, und kommt in den Fällen zur Anwendung, in welchen die Anwesenheit durch Alkalien oder alkalische Erden in Siedhitze zersetzbarer organischer stickstoffhaltiger Substanzen den Gebrauch der in 3. a. angegebenen Methode unmöglich macht, also z. B. bei der Bestimmung des Ammons in Harn etc.

Man bringt die das Ammonsalz enthaltende Flüssigkeit, deren Volumen nicht über 35 Cubikcentimeter betragen soll, in ein flaches Gefäss mit niedrigen Rändern und einem Durchmesser von 10 bis 12 Centimeter und stellt dasselbe auf einen Teller, dessen Höhlung mit Quecksilber gefüllt ist. Man biegt nun aus einem massiven Glasstab einen Dreifuss, stellt denselben in das die Ammonsalzlösung enthaltende Gefäss, setzt auf ihn eine Untertasse oder eine flache Schale, welche 10 Cubikcentimeter Normal-Oxalsäure oder Schwefelsäure (§. 215) enthält, stürzt über die ganze Vorrichtung ein Becherglas, hebt es auf der einen Seite so weit nöthig, lässt aus einer unten nicht ausgezogenen Pipette eine hinlängliche Menge Kalkmilch zu der Ammonsalzlösung strömen, drückt dann das Becherglas rasch nieder und beschwert es durch eine Steinplatte. Man lässt nun 48 Stunden stehen, hebt dann das Becherglas auf und bringt ein feuchtes rothes Lackmuspapier in dasselbe. Bleibt das Lackmuspapier roth, so ist die Austreibung des Ammoniaks beendigt, anderenfalls müsste man das Becherglas nochmals aufsetzen. Statt Becherglas und Quecksilberteller kann man recht gut auch eine abgeschliffene, am Rande gefettete Glocke nehmen, welche luftdicht auf eine ebene Glasplatte aufgesetzt wird. Am meisten empfiehlt sich eine Glocke, welche oben einen mit einem gut schliessenden Glasstopfen versehenen Tubulus hat, weil man durch diesen, zur Prüfung, ob die Bindung des Ammoniaks beendigt ist, ein Stückchen rothes Lackmuspapier mittelst eines Fadens leicht einführen kann, ohne die Glocke aufheben zu müssen.

Nach Schlösing sind 48 Stunden immer hinreichend, um 0,1 bis 1,0 Grm. Ammoniak aus 25 bis 30 Cubikcentimeter Lösung auszutreiben. Ich kann dies jedoch nur für kleinere Mengen bis 0,3 zugeben, grössere erfordern öfters längere Zeit, weshalb ich es immer vorziehe, mit Substanzmengen zu arbeiten, welche nicht mehr als höchstens 0,3 Grm. Ammoniak enthalten.

Nachdem alles Ammoniak ausgetrieben und gebunden ist, ermittelt man mit titrirter Natronlauge die Menge der noch freien Säure und so auch die des Ammoniaks (§. 220).

c. Indirecte Methode nach Fr. Mohr*). Dieselbe beruht darauf, dass man eine bekannte überschüssige Menge Alkali, z. B. kohlensaures Natron, in wässeriger Lösung mit dem Ammonsalz bis zur Austreibung allen Ammoniaks erhitzt, im Rückstande das noch vorhandene

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl. S. 94.

Alkali alkalimetrisch ermittelt und aus der Differenz die ihr äquivalente Menge Ammoniak berechnet. Die Methode hat beschränkte Anwendung, weil sie nur zur Analyse neutral reagirender Ammonsalze bei Abwesenheit organischer Substanzen*) dienen kann. Sie ist aber, weil die Operation ohne grösseren Apparat in einem schief liegenden Kolben ausgeführt werden kann, bequem und genau. Als alkalische Flüssigkeit wendet man entweder Normallauge oder eine normale Lösung von kohlensaurem Natron (53,04 Grm. des wasserfreien Salzes im Liter enthaltend) an. Das Kochen unterbricht man, wenn die entweichenden Dämpfe geröthetes Lackmuspapier nicht mehr bläuen oder Curcumapapier nicht mehr bräunen.

§. 100.

Anhang zur ersten Gruppe: Lithion.

Das Lithion kann, wenn andere Basen nicht zugegen sind, ähnlich wie Kali und Natron in wasserfreies schwefelsaures Salz übergeführt und als solches ($Li\,O, S\,O_3$) gewogen werden. Da saures schwefelsaures Lithion nicht existirt, so kann ein Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat leicht durch blosses gelindes Glühen entfernt werden. — Auch das in Wasser schwer lösliche und beim Glühen unzersetzt schmelzende kohlensaure Lithion ist gut wägbar, während das an der Luft zerfliessliche und beim Glühen an feuchter Luft in Chlorwasserstoffsäure und Lithion übergehende Chlorlithium sich zur Gewichtsbestimmung des Lithions nicht eignet.

Bei Gegenwart anderer Alkalien führt man das Lithion zum Behufe seiner Gewichtsbestimmung am besten in basisch phosphorsaures Lithion ($3\,Li\,O, P\,O_5$) über. Zu dem Ende dampft man die Lösung mit einer genügenden Menge von phosphorsaurem Natron (welches ganz frei sein muss von phosphorsauren alkalischen Erden) und soviel verdünnter Natronlauge, dass die Reaction alkalisch bleibt, zur Trockne ein, übergiesst mit Wasser in hinreichender Menge, um die löslichen Salze bei gelindem Erwärmen zu lösen, fügt ein gleiches Volumen Ammonflüssigkeit zu, digerirt in gelinder Wärme, lässt 12 Stunden kalt stehen, filtrirt ab und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Ammonflüssigkeit aus. Filtrat und erstes Waschwasser werden abgedampft und der Rückstand auf gleiche Weise behandelt. Erhält man hierdurch nochmals etwas phosphorsaures Lithion, so ist es der Hauptmenge zuzurechnen. Durchschnittlich erhielt Mayer**) statt 100 Thln. Lithion 99,61 Thle.

Ist die Menge des Lithions relativ sehr gering, so entfernt man zuerst durch Zusatz von absolutem Alkohol zu der möglichst concentrirten

*) Auch stickstofffreie organische Substanzen stören, weil sie — mit Alkali gekocht — humusartige, saure und somit Alkali bindende Zersetzungsproducte liefern können.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 98. 212.

Lösung der Salze (Chlor-, Brom-, Jodmetalle oder salpetersaure, nicht aber schwefelsaure Salze) den grösseren Theil der Kali- oder Natronverbindungen, auf dass man bei der Trennung des phosphorsauren Lithions von den löslichen Salzen nicht zu viel Wasser anwenden muss und hierdurch Verlust an Lithion erleidet. W. Mayer *).

Das basisch phosphorsaure Lithion hat, wenn es sich ausscheidet, die Formel $3\,LiO,\,PO_5 + aq$. Es löst sich in 2539 Thln. reinem und 3920 Thln. ammoniakhaltigem Wasser, verliert bei 100° C. sein Wasser vollständig, backt, wenn es rein ist, bei mässigem Rothglühen nicht zusammen. (Mayer a. a. O.)

Die gegen die Mayer'sche Methode der Lithionbestimmung von Rammelsberg **) gemachten Einwürfe fand ich unbegründet. — Nach meinen Erfahrungen muss man die Filtrate und Waschwasser nicht bloss das erste Mal, sondern wenigstens noch ein zweites Mal, überhaupt so lange wieder in einer Platinschale abdampfen, bis sich der Rückstand in der verdünnten Ammonflüssigkeit klar löst. Das phosphorsaure Lithion kann bei 100° C. getrocknet oder nach §. 53 geglüht werden, bevor man es wägt. Im letzteren Falle trage man Sorge, das Filter von dem Niederschlage möglichst zu befreien, bevor man es einäschert. Ich erhielt so statt 100 Thln. kohlensauren Lithions beim Trocknen 99,84, 99,89 und 100,41, — beim Glühen 99,66 und 100,05. — Das erhaltene phosphorsaure Lithion war frei von Natron ***).

Zweite Gruppe der Basen.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

§. 101.

1. Baryt.

a. Auflösung.

Der kaustische Baryt sowie mehrere Barytsalze sind in Wasser löslich. Die darin unlöslichen werden, mit fast alleiniger Ausnahme des schwefelsauren Baryts und Kieselfluorbaryums, von verdünnter Salzsäure leicht aufgenommen. An Schwefelsäure gebundenen Baryt bringt man in Auflösung, indem man die Verbindung mit kohlensaurem Natron-Kali schmelzt etc. (s. §. 132). Kieselfluorbaryum lässt sich durch Erhitzen und Abdampfen mit mässig verdünnter Schwefelsäure in einer Platinschale

*) Annal. der Chem. und Pharm. 98. 193. In dieser Abhandlung hat Mayer auch nachgewiesen, dass ein phosphorsaures Natron-Lithion von bestimmter Zusammensetzung (Berzelius) oder wechselnder Zusammensetzung (Rammelsberg) nicht existirt.

**) Pogg. Annal. 102. 443.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 42.

leicht in schwefelsauren Baryt verwandeln, kann aber auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali leicht zersetzt werden.

b. Bestimmung.

Der Baryt wird nach §. 71 entweder als *schwefelsaurer* oder *kohlensaurer Baryt*, seltener (nur bei Trennung vom Strontian etc.) als *Kieselfluorbaryum* oder als *chromsaurer Baryt* bestimmt. Hat man Baryt im reinen Zustande oder als kohlensaures Salz, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsauren Baryt:
 a. *Durch Fällung*: Alle Barytverbindungen ohne Ausnahme.
 b. *Durch Abdampfen*: Alle Barytverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern kein nichtflüchtiger anderweitiger Körper zugegen ist.
2. Kohlensauren Baryt:
 a. Alle in Wasser löslichen Barytverbindungen.
 b. Barytsalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmung als schwefelsaurer Baryt durch Fällung wird bei weitem am häufigsten angewendet, zumal auch zur Abscheidung des Baryts von anderen Basen diese Methode meist die geeignetste ist. Die Bestimmung durch Abdampfen ist, sofern man nicht zum Abdampfen grösserer Mengen Flüssigkeit genöthigt ist, wo sie angeht, sehr genau und bequem. — Als kohlensauren Baryt bestimmt man auf nassem Wege den Baryt meist nur dann, wenn man ihn aus irgend einem Grunde nicht als schwefelsauren niederschlagen kann oder will. — Enthält eine Flüssigkeit oder trockne Substanz Körper, welche die Ausfällung des Baryts als schwefelsaures oder kohlensaures Salz verhindern (citronensaure Alkalien, Metaphosphorsäure, s. § 71. a. und b.), so sind solche auf passende Art zu beseitigen, bevor man zur Fällung schreitet. — Die Abscheidung des Baryts als Kieselfluorbaryum und als chromsaurer Baryt wird bei der Trennung des Baryts vom Strontian, §. 154, besprochen werden.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Baryt.*

a. Durch Fällung.

Man erhitzt die mässig verdünnte Barytlösung, welche nur etwas freie Säure enthalten darf (und daher nöthigenfalls erst durch Abdampfen oder, wenn dies nicht zulässig wäre, durch Zusatz von Ammon von dem grössten Theil der freien Säure zu befreien ist) in einer Platin- oder Porzellanschale, auch wohl in einem Glasgefässe, zum beginnenden Sieden, fügt verdünnte Schwefelsäure zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erhält — unter Umrühren oder auf dem Wasserbade — einige

Zeit in einer dem Siedepunkte sehr nahen Temperatur, lässt absitzen, giesst die überstehende fast klare Flüssigkeit durch ein Filter ab, kocht den Niederschlag ein Mal mit Wasser, unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, dann drei bis vier Mal mit Wasser aus, bringt ihn endlich auch aufs Filter und wäscht noch so lange mit siedendem Wasser, bis das Filtrat mit Chlorbaryum keine Trübung mehr gibt. Alsdann trocknet man den Niederschlag und verfährt damit nach der §. 53 angegebenen Methode, unter Anwendung einer nur mässigen Glühhitze. — Verfährt man in Betreff des Auswaschens nach dieser Weise, so ist der Niederschlag vollkommen rein. Nur wenn die Lösung Alkalisalze enthielt, bleibt der schwefelsaure Baryt durch kleine Antheile schwefelsaurer Alkalien verunreinigt, vergl. §. 153.

b. Durch Abdampfen.

Man dampft in einer gewogenen Platinschale die ganze Flüssigkeit nach Zusatz von in sehr geringem Ueberschusse zugesetzter reiner Schwefelsäure im Wasserbade ein, verjagt den Ueberschuss der Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen und glüht den Rückstand mässig.

Die Eigenschaften des schwefelsauren Baryts siehe §. 71. — Beide Methoden geben bei sorgfältiger Ausführung fast absolut genaue Resultate.

2. *Bestimmung als kohlensaurer Baryt.*

a. In Lösungen.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche, mässig verdünnte Lösung des Barytsalzes mit Ammon, fügt kohlensaures Ammon in geringem Ueberschuss hinzu, stellt das Ganze einige Stunden an einen warmen Ort, filtrirt alsdann, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man etwas Ammon zugesetzt hat, trocknet und glüht mässig (§. 53). Eigenschaften des Niederschlages §. 71. Diese Methode gibt einen kleinen, jedoch kaum nennenswerthen Verlust, weil der kohlensaure Baryt nicht absolut unlöslich ist. Der directe Versuch Nro. 56 ergab 99,79 statt 100,00. — Enthält die Lösung Ammonsalze in grösserer Menge, so ist der Verlust weit erheblicher, da solche die Löslichkeit des kohlensauren Baryts beträchtlich steigern.

b. In Salzen mit organischen Säuren.

Man erhitzt dieselben langsam in einem bedeckten Platintiegel, bis keine Dämpfe mehr entweichen, stellt nun den Tiegel schief, legt den Deckel daran, glüht, bis alle Kohle verbrannt und der Rückstand völlig weiss geworden ist, befeuchtet alsdann den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon, lässt verdunsten, glüht gelinde und wägt. Man erhält auf diese Art ganz befriedigende Resultate. Der directe Versuch Nro. 57 ergab 99,61 statt 100,00. Der Verlust, den man bei diesen Bestimmungen ziemlich constant beobachtet, rührt daher, dass bei dem Glühen Spuren des Salzes mitgerissen werden.

Er ist um so geringer, je langsamer man anfangs erhitzt. — Unterlässt man das Befeuchten mit kohlensaurem Ammon, so hat man einen weiteren Verlust, weil durch das Glühen des kohlensauren Baryts mit Kohle etwas kaustischer Baryt entsteht, während Kohlenoxydgas entweicht.

§. 102.

2. Strontian.

a. Auflösung.

Vom Strontian und seinen Verbindungen gilt das beim Baryt §. 101 Angeführte. — Das Kieselfluorstrontium ist in mit Salzsäure angesäuertem Wasser leicht und vollständig löslich.

b. Bestimmung.

Der Strontian wird nach §. 72 entweder als *schwefelsaurer* oder als *kohlensaurer Strontian* bestimmt. Hat man denselben in reinem Zustande oder als kohlensaures Salz, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsauren Strontian:
 a. *Durch Fällung*: Alle Strontianverbindungen ohne Ausnahme.
 b. *Durch Abdampfen*: Alle Strontianverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern keine nichtflüchtige Substanz zugegen ist.
2. Kohlensauren Strontian:
 a. Alle in Wasser löslichen Strontianverbindungen.
 b. Strontiansalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmung des Strontians als schwefelsaures Salz durch Fällung gibt nur in den Fällen völlig genaue Resultate, in welchen die Flüssigkeit, aus der der schwefelsaure Strontian niedergeschlagen werden soll, ohne Nachtheil mit Alkohol versetzt werden kann. Geht weder dies, noch eine Bestimmung durch Abdampfen mit Schwefelsäure an, und ist die Wahl frei gelassen, so ist die Bestimmung als kohlensaurer Strontian vorzuziehen. Wie bei der Bestimmung des Baryts, so hat man auch bei der des Strontians zu beachten, ob nicht Körper zugegen sind, welche die Ausfällung hindern würden (citronensaure Alkalien, Metaphosphorsäure etc.), und nöthigenfalls diese zu beseitigen.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Strontian.*

a. Durch Fällung.

Man setzt zu der in einem Becherglas befindlichen Strontianlösung, welche nicht zu verdünnt sein darf, auch nicht viel freie Salzsäure oder Salpetersäure enthalten soll, verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann eine der vorhandenen Flüssigkeit wenigstens gleiche Menge

Alkohol hinzu, lässt zwölf Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit schwachem Weingeist aus, trocknet und glüht mässig (§. 53).

Verhindern die Umstände die Anwendung des Weingeistes, so trägt man Sorge, die Flüssigkeit in ziemlich concentrirtem Zustande zu fällen, wendet (bei Gegenwart grösserer Mengen von Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlormagnesium ist dies in besonderem Grade nöthig) einen nicht zu geringen Ueberschuss von Schwefelsäure an, lässt mindestens 24 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende keinen merklichen Rückstand mehr hinterlässt und nicht mehr sauer reagirt. Bleibt noch freie Schwefelsäure am Filter, so wird dieses beim Trocknen schwarz und zerfällt. Wäscht man hingegen zu lange aus, so vermehrt man den Verlust.

Den Niederschlag darf man erst nach sehr gutem Austrocknen glühen, sonst werden leicht feine Theilchen emporgerissen. Man trägt ferner Sorge, von dem Niederschlage möglichst wenig an dem gesondert zu verbrennenden Filter zu lassen, sonst erleidet man bei dieser Operation einen Verlust, wie man daraus deutlich erkennt, dass alsdann das Filter mit carminrother Flamme verbrennt.

Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 72. Bei Zusatz von Alkohol und richtiger Einhaltung der angeführten Regeln fallen die Resultate sehr genau aus; beim Fällen aus wässeriger Lösung dagegen erleidet man Verlust, weil ein Theil des schwefelsauren Strontians alsdann in Lösung bleibt. Die directen Versuche Nr. 58 lieferten, auf letztere Art angestellt, 98,12 und 98,02 statt 100,00. — Bringt man jedoch, gestützt auf die Kenntniss der Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in saurem und reinem Wasser, eine Correction an, indem man Filtrat und Waschwasser wägt oder misst, so lässt sich vollkommen genügende Genauigkeit erreichen. Der directe Versuch Nr. 59, aus dem das Einzelne der Correction zu ersehen ist, gab 99,77 statt 100,00. — Will man eine solche Correction vermeiden, so empfiehlt es sich am meisten, den Niederschlag erst mit verdünnter Schwefelsäure (1 HO, SO_3 : 20 Wasser) auszuwaschen, bis alle durch Weingeist fällbaren Substanzen entfernt sind, dann mit wässerigem Weingeist, um alle freie Schwefelsäure zu beseitigen. — Auch der schwefelsaure Strontian reisst, wenn auch nicht in dem Grade wie der schwefelsaure Baryt, die Sulfate anderer starken Basen in kleinen Antheilen mit nieder, wenn die Lösung solche enthält, und es darf dies bei genauen Analysen nicht vernachlässigt werden, vgl. §. 153.

b. Durch Abdampfen.

Verfahren und Genauigkeit, wie bei Baryt (§. 101. 1. b.) angegeben.

2. *Bestimmung als kohlensaurer Strontian.*

a. In Lösungen.

Man verfährt genau so, wie bei der Fällung des Baryts als kohlen saurer Baryt (§. 101. 2. a.) erwähnt wurde. Eigenschaften des Nieder-

schlages §. 72. — Diese Methode gibt recht genaue Resultate, wenigstens weit genauere, als die Bestimmung des Strontians mit Schwefelsäure in wässeriger Lösung ohne Correction, indem der kohlensaure Strontian in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, so gut wie unlöslich ist. Der directe Versuch Nr. 60 ergab 99,82 anstatt 100,00. — Anwesenheit von Ammonsalzen ist von weniger nachtheiligem Einfluss als bei der Fällung des kohlensauren Baryts.

b. In Salzen mit organischen Säuren.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 101. 2. b.) angegebenen Weise. Auch das in Bezug auf die Genauigkeit dort Angeführte gilt hier.

§. 103.

3. Kalk.

a. Auflösung.

Vom Kalk und seinen Verbindungen gilt im Allgemeinen das beim *Baryt (§. 101)* Angeführte. Fluorcalcium verwandelt man durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und zerlegt diesen, wenn nöthig, weiter durch Kochen oder Schmelzen mit kohlensaurem Alkali (§. 132).

b. Bestimmung.

Der Kalk wird nach §. 73 entweder als *schwefelsaurer*, als *kohlensaurer* oder als *reiner (ätzender) Kalk* gewogen. In erstere Form kann man ihn sowohl durch Abdampfen, als auch durch Präcipitation bringen; in die beiden letzteren, indem man ihn als oxalsauren, oder als kohlensauren Kalk fällt, oder durch Glühen. — Hat man den Kalk in reinem oder kohlensaurem Zustande, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223. — Maassanalytische Bestimmung ist auch dann leicht ausführbar, wenn man den Kalk als oxalsauren Kalk fällt, und zwar hat man dann die Wahl zwischen einer directen oder einer indirecten Methode.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefelsauren Kalk:
 a. *Durch Fällung*: Alle Kalksalze, deren Säuren in Alkohol löslich sind, sofern keine anderweitigen in Alkohol unlöslichen Substanzen zugegen sind.
 b. *Durch Abdampfen*: Alle Kalksalze, deren Säuren flüchtig sind, sofern kein nichtflüchtiger Stoff zugegen ist.
2. Kohlensauren Kalk, oder Aetzkalk:
 a. *Durch Fällung mit kohlensaurem Ammon*: Alle in Wasser löslichen Kalksalze.

b. *Durch Fällung mit oxalsaurem Ammon*: Alle in Wasser oder Salzsäure löslichen Salze ohne Ausnahme.

c. *Durch Glühen*: Kalksalze mit organischen Säuren.

Von diesen Methoden wendet man die 2. b. am häufigsten an. Sie gibt nebst der 1. b. die genauesten Resultate. Die 1. a. wendet man in der Regel nur bei Scheidungen des Kalks von anderen Basen, die 2. a. meist nur dann an, wenn es sich darum handelt, Kalk zusammen mit anderen alkalischen Erden von den Alkalien zu trennen. Da manche Körper (citronensaure, metaphosphorsaure Alkalien) die Ausfällung des Kalks durch die angegebenen Fällungsmittel beeinträchtigen oder verhindern, so sind solche, sofern sie zugegen sein sollten, zuerst auf passende Art zu beseitigen.

3. Die maassanalytischen Bestimmungsweisen, welche sich namentlich dann empfehlen, wenn grössere Reihen von Kalkbestimmungen auszuführen sind, bespreche ich nach den gewichtsanalytischen.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Kalk.*

a. Durch Fällung.

Man setzt zu der in einem Becherglase befindlichen Kalklösung, welche etwas freie Salzsäure enthalten darf, verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann 3 bis 4 Raumtheile Alkohol zu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit Weingeist vollständig aus, trocknet und glüht mässig (§. 53). — Eigenschaften des Niederschlages §. 73. — Bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschriften fällt das Resultat nur um eine Kleinigkeit zu gering aus. Der directe Versuch Nr. 61 ergab 99,64 statt 100,00.

b. Durch Abdampfen.

Man verfährt wie unter gleichen Umständen beim Baryt (§. 101. 1. b.).

2. *Bestimmung als kohlensaurer Kalk, beziehungsweise als Aetzkalk.*

a. Durch Fällung mit kohlensaurem Ammon.

Man verfährt nach der beim Baryt angegebenen Methode (§. 101. 2. a.) und trägt Sorge, den Niederschlag nur ganz gelinde, aber einige Zeit hindurch, zu glühen. Eigenschaften des Niederschlages §. 73. Die Methode gibt, richtig ausgeführt, einen kaum nennenswerthen Verlust. Enthält die Lösung Salmiak oder ähnliche Ammonsalze in beträchtlicher Menge, so ist derselbe weit grösser.

Wäscht man nicht mit ammonhaltigem, sondern mit reinem Wasser, so ist derselbe ebenfalls nicht unbeträchtlich. Der directe Versuch Nr. 62 ergab, auf letztere Art ausgeführt, 99,17 statt 100,00. — Fürchtet man, dass durch zu weit getriebenes Erhitzen etwas Aetzkalk entstanden sein

könnte, so befeuchtet man den Rückstand mit etwas Wasser, bringt ein Stückchen kohlensaures Ammon hinzu, lässt langsam abdampfen und erhitzt aufs Neue zum gelinden Glühen, d. h. bis der Boden des Tiegels nur eben dunkelroth erscheint. — Steht ein Gasgebläse zur Disposition, so kann man den kohlensauren Kalk durch andauerndes starkes Glühen in Aetzkalk verwandeln und als solchen wägen, vergl. b. *).

b. Durch Fällung mit oxalsaurem Ammon.

α. Man hat ein in Wasser lösliches Kalksalz.

Man setzt der in einem Becherglase befindlichen heissen Lösung oxalsaures Ammon in genügendem Ueberschuss, alsdann etwas Ammon zu, so dass die Flüssigkeit nach letzterem riecht, bedeckt das Glas und stellt es mindestens 12 Stunden an einen warmen Ort, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat. Man giesst jetzt die klare Flüssigkeit vorsichtig und so, dass der Niederschlag nicht aufgerührt wird, durch ein passendes Filter, wäscht den Niederschlag mehrmals durch Decantiren mit heissem Wasser aus und spült ihn endlich mit heissem Wasser auf das Filter. Man beobachtet dabei stets die Vorsicht, nicht eher eine neue Portion aufzugiessen, als bis die Flüssigkeit vom Filter vollständig abgetropft ist **). Am Glase festhaftende Theilchen nimmt man mit einer gerade und kurz abgeschnittenen Federfahne oder einem am Ende mit einem Stückchen glatten Kautschukschlauches umkleideten Glasstabe weg. Sollte dies nicht gelingen, so löst man sie in einigen Tropfen sehr verdünnter Salzsäure, fällt die Lösung in einem kleinen Gefäss mit Ammon und fügt den entstandenen Niederschlag, nachdem er sich abgesetzt hat, zum ersten. — Wendet man beim Filtriren die angegebenen Vorsichtsmaassregeln nicht an, so geht die Flüssigkeit oft trüb durchs Filter. — Nach dem Auswaschen trocknet man das Filter im Trichter, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel und verbrennt alsdann das Filter, an dem man so wenig wie möglich von dem Niederschlage gelassen hat, entweder auf dem Deckel oder am Platindraht und so, dass die Asche in die Höhlung des Tiegeldeckels kommt (§. 53). Man legt nunmehr letzteren verkehrt auf den Tiegel, damit die Filterasche nicht zu dem Niederschlage komme, und erhitzt den Tiegel am Anfange ganz gelinde, alsdann etwas stärker, bis der Boden desselben ganz schwach roth

*) Die Thatsache, dass Fritzsche (Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 179) u. A. Cossa (ibid. 8. 141) beim Ueberführen gefällten kohlensauren Kalks in Aetzkalk etwas zu wenig des letzteren erhielten (etwa 99,7 statt 100), erkläre ich mir daraus, dass der verwandte (von Fritzsche bei 160° C. getrocknete) kohlensaure Kalk wohl noch ein wenig Wasser enthielt, worauf auch Fritzsche hindeutet.

**) Um den oxalsauren Kalk rascher zum Absitzen zu bringen und sicherer klar abzufiltriren, empfiehlt Muck Zusatz von 1 CC. einer Ammoniakalaunlösung, welche 0,001 Grm. Thonerde enthält. Ein Ueberschuss von Ammon ist dann zu vermeiden und 0,001 Grm. von dem Gewicht des Aetzkalkes abzuziehen (Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 451).

glüht. Bei dieser Temperatur erhält man ihn 5 bis 10 Minuten, während welcher man den Deckel von Zeit zu Zeit abnimmt. Ich pflege bei diesem Erhitzen die Lampe mit der Hand unter dem Tiegel hin und her zu bewegen, weil, wenn man sie fest darunter stellt, die Hitze gar leicht zu hoch steigt. Man lässt schliesslich unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den Inhalt des Tiegels, welcher weiss sein muss und kaum einen Stich ins Graue zeigen darf, mit etwas Wasser und prüft dieses nach einiger Zeit mit einem sehr kleinen Streifchen Curcumapapier. Wird dasselbe braun (ein Zeichen, dass man zu stark erhitzt hat), so spült man das Papierchen mit ein wenig Wasser in den Tiegel ab, wirft ein Stückchen reines kohlensaures Ammon hinein, verdampft (am besten im Wasserbade) zur Trockne, glüht ganz gelinde und wägt. Hat das Gewicht zugenommen, so wiederholt man die angeführte Operation, und zwar so lange, bis das Gewicht constant bleibt. — Ich bemerke ausdrücklich, dass man sich durch genaues Einhalten der oben in Bezug auf die Art des Glühens gegebenen Regeln des unangenehmen Abdampfens mit kohlensaurem Ammon immer überheben kann. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 73. Diese Methode gibt fast absolut genaue Resultate. Der directe Versuch Nr. 63 ergab 99,99 statt 100,00. Vollkommen gleich genaue Resultate erhielt kürzlich A. Souchay *) in meinem Laboratorium.

Steht ein Gasgebläse oder eine andere Vorrichtung zu Gebot, um einen Platintiegel zum Weissglühen zu erhitzen, so kann man den oxalsauren Kalk mit fast gleich genauem Resultat in Aetzkalk verwandeln, und es scheint mir, dass Manche nach dieser Methode, welche etwas weniger Geduld erfordert als die erste, sicherer zu guten Resultaten gelangen. Man bringt zu dem Behufe den oxalsauren Kalk sammt der Filterasche in den nicht zu grossen Platintiegel, glüht erst über der gewöhnlichen Gaslampe, dann 15 Minuten lang über dem Gebläse. Nachdem man gewogen, glüht man wiederum 10 Minuten über dem Gebläse und bestimmt das Gewicht aufs Neue. Findet eine Gewichtsabnahme nicht mehr statt, so ist der Versuch beendigt. Es empfiehlt sich, den Platintiegel nach dem Versuche nochmals leer zu wägen, da sein Gewicht bei dem starken und langen Glühen zuweilen etwas abnimmt. Die Resultate, welche von Fritzsche, von Cossa und von Souchay (a. a. O.) mitgetheilt worden sind, weichen von den berechneten Resultaten kaum irgend ab. Die Eigenschaften des Aetzkalks siehe §. 73. —

Anstatt den oxalsauren Kalk in kohlensauren oder in Aetzkalk überzuführen, kann man ihn auch in schwefelsauren Kalk verwandeln. Man glüht ihn zu dem Ende entweder nach Schrötter's Methode im bedeckten Platintiegel mit reinem schwefelsaurem Ammon oder man erhitzt ihn in einem mit einem Deckel versehenen Platinschälchen, bis er

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 323.

wenigstens zum grössten Theil ätzend geworden, fügt etwas Wasser, dann so viel Salzsäure zu, dass Lösung erfolgt, dampft nun unter Zufügen von etwas reiner überschüssiger Schwefelsäure ab und glüht zuletzt mässig. Auch bei diesem Verfahren erhält man ganz genaue Resultate.

Manche Chemiker pflegen den oxalsauren Kalk wohl auch auf einem gewogenen Filter zu sammeln und bei 100⁰ C. getrocknet zu wägen. Der auf diese Art erhaltene Niederschlag ist $2\,CaO, C_4O_6 + 2$ aq. Diese Methode ist jedoch umständlicher und auch weniger genau, als die erst angeführten.

β. Man hat ein in Wasser unlösliches Kalksalz.

Man löst dasselbe in verdünnter Salzsäure. Ist die Säure der Art, dass sie hierbei entweicht, wie z. B. Kohlensäure, oder dass sie durch Abdampfen entfernt werden kann, wie z. B. Kieselsäure, so verfährt man nach Entfernung der Säure nach *α.*, ist dies nicht der Fall, wie z. B. bei Phosphorsäure, so fällt man den Kalk in folgender Weise aus der sauren Lösung. Man stumpft die vorhandene freie Säure so lange mit Ammon ab, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, löst diesen wieder durch einen Tropfen Salzsäure, fügt einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon und endlich essigsaures Natron zu, lässt absitzen und verfährt im Uebrigen nach *α.* Die vorhandene freie Salzsäure wird auf diesem Wege an die Basen des essigsauren Natrons und oxalsauren Ammons gebunden und deren Säuren, welche den oxalsauren Kalk kaum lösen, dafür in entsprechender Menge in Freiheit gesetzt. Man erleidet auf diese Art nur einen sehr geringen Verlust. Der directe Versuch Nr. 64 gab, auf die genannte Weise angestellt, 99,78 statt 100,00.

c. Durch Glühen.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 101. 2. b.) angegebenen Weise und trägt Sorge, dass man den Rückstand nach dem Abdampfen mit kohlensaurem Ammon (welches man zweckmässig zweimal vornimmt) nur ganz gelinde glüht. Das in Bezug auf Genauigkeit beim Baryt Erwähnte gilt auch hier. Zur Controle kann man den kohlensauren Kalk in reinen oder schwefelsauren Kalk überführen, siehe b. *α.*, oder alkalimetrisch bestimmen (§. 223).

3. *Maassanalytische Bestimmungsweisen des Kalks.*

a. In Betreff der alkalimetrischen Bestimmung reinen oder kohlensauren Kalks verweise ich auf §. 223. Bei richtiger Ausführung erhält man aus einem Gemenge von Aetzkalk und kohlensaurem Kalk, wie man es durch mässiges Glühen oxalsauren Kalks an der Luft erhält, ganz gute Resultate (Versuch Nr. 65).

b. Durch Fällung als *oxalsaurer Kalk* und *directe* Bestimmung der darin enthaltenen Oxalsäure.

Man bestimmt in dem wohl ausgewaschenen, noch nicht getrockneten oxalsauren Kalk die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali (§. 137) und bringt für je 9 Gewichtstheile wasserfreie Oxalsäure 7 Gewichtstheile Kalk in Rechnung (Hempel). Resultate recht gut (Versuch. Nr. 65).

c. Durch *Fällung als oxalsauren Kalk* und *indirecte* Bestimmung der darin enthaltenen Oxalsäure (nach Kraut*).

Bei dieser Methode wird die Anwesenheit eines in Wasser löslichen Kalksalzes vorausgesetzt. Man versetzt die in einem Messkolben befindliche Kalklösung mit einer genau gemessenen, zur Ausfällung des Kalks mehr als genügenden Menge von Zehntel-Normal-Oxalsäure-Lösung (§. 215), fügt Ammon zu bis die Flüssigkeit alkalisch, erhitzt zum Sieden, kühlt ab, füllt den Messkolben bis zur Marke, schüttelt, filtrirt durch ein trocknes Filter, misst einen aliquoten Theil des Filtrates ab (mindestens die Hälfte), bestimmt darin die noch vorhandene Oxalsäure mit übermangansaurem Kali nach §. 137, berechnet vom Theil aufs Ganze, und findet so die mit dem Kalk in Verbindung getretene Oxalsäure, woraus sich alsdann die Menge des Kalkes ergibt. 1 CC. $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure entspricht 0,0028 Grm. Kalk. Das Verfahren liefert bei guter Arbeit rasch genaue Resultate. Ist die Kalkmenge im Verhältniss zum Flüssigkeitsvolum gering, so ist eine Correction für den Raum, welchen der oxalsaure Kalk in dem Messkolben einnimmt, nicht erforderlich.

§. 104.

4. Magnesia.

a. Auflösung.

Von den Magnesiaverbindungen lösen sich viele in Wasser; die darin unlöslichen werden (mit Ausnahme einiger Silicate und Aluminate, deren Aufschliessung aus §. 105 und §. 140 zu ersehen) von Salzsäure aufgenommen.

b. Bestimmung.

Die Magnesia wird nach §. 74 entweder als *schwefelsaure*, als *pyrophosphorsaure* oder als *reine Magnesia* gewogen. Im reinen oder kohlensauren Zustande kann dieselbe auch alkalimetrisch bestimmt werden, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefelsaure Magnesia:

Alle Magnesiaverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern keine sonstige nichtflüchtige Substanz zugegen ist.

*) Chem. Centralbl. 1856. 316.

2. Pyrophosphorsaure Magnesia:

Alle Magnesiaverbindungen ohne Ausnahme.

3. Reine Magnesia:

a. Magnesiasalze mit organischen Säuren, oder mit leichtflüchtigen unorganischen Sauerstoffsäuren.

b. Chlormagnesium und die Magnesiaverbindungen, welche sich in dieses verwandeln lassen.

Die Bestimmung als schwefelsaure Magnesia ist, wo sie angeht, zu empfehlen. — Die Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia ist am häufigsten in Gebrauch, namentlich auch bei Scheidung der Magnesia von anderen Basen. — Die Bestimmung der Magnesia als reine Magnesia aus dem Chlormagnesium wendet man in der Regel nur zur Trennung der Magnesia von den fixen Alkalien an. — Verbindungen der Magnesia mit Phosphorsäure werden nach §. 135 analysirt.

1. *Bestimmung als schwefelsaure Magnesia.*

Man setzt zu der Lösung verdünnte reine Schwefelsäure in solcher Menge, dass sie mehr als hinreichend ist, die vorhandene Magnesia zu binden, verdampft im Wasserbade in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, erhitzt vorsichtig, nach Auflegen des Deckels stärker (zweckmässig durch die schief von oben auf den Deckel wirkende Gasflamme), bis die überschüssige Schwefelsäure entwichen, bringt zuletzt über der Lampe eine Zeit lang zum gelinden Glühen, lässt erkalten und wägt. Sollten beim stärkeren Erhitzen keine Schwefelsäurehydratdämpfe entweichen, ein Zeichen, dass man nicht genug Schwefelsäure zugesetzt hat, so lässt man erkalten und fügt eine neue Portion hinzu. — Man erschwere sich die Arbeit nicht durch Zusatz von allzuviel Schwefelsäure, trage Sorge, den Rückstand nicht zu heftig zu glühen und wäge ihn rasch. — Eigenschaften des Rückstandes §. 74. Resultate genau.

2. *Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.*

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Magnesialösung mit Salmiak und fügt Ammon in einigem Ueberschuss zu. (Sollte hierdurch, aus Mangel an Salmiak, ein Niederschlag entstehen, so fügt man von diesem Salze noch so viel hinzu, dass er wieder verschwindet.) Alsdann vermischt man die klare Flüssigkeit mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron im Ueberschuss, rührt in der Weise um, dass man mit dem Glasstäbchen die Wandungen des Glases nicht berührt (weil sich sonst an den geriebenen Stellen Theile des Niederschlages so fest anlegen, dass sie schwierig zu entfernen sind) und lässt 12 Stunden wohl bedeckt und ohne Erwärmen stehen. Man filtrirt nunmehr ab, bringt den Nieder-

schlag auf das Filter und spült die letzten Theilchen desselben mittelst einer kleinen Federfahne mit einem Theile der abfiltrirten Flüssigkeit auf das Filter. Nach vollständigem Abtropfen wäscht man den Niederschlag mit einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specif. Gewicht behutsam so lange aus, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, mit Salpetersäure und etwas salpetersaurem Silberoxyd versetzt, kein Opalisiren mehr zeigen. Man trocknet vollständig, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel (§. 53) und erhitzt ihn, bei aufgelegtem Deckel, anfangs längere Zeit ganz gelinde, zuletzt zum heftigen Glühen. Das Filter, welches man möglichst vollständig von dem Niederschlage befreit, verbrennt man auf dem Tiegeldeckel, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel, glüht nochmals, lässt erkalten und wägt. Sollte die pyrophosphorsaure Magnesia nicht ganz weiss sein, so befeuchtet man sie mit einigen Tropfen Salpetersäure, lässt diese verdampfen und erhitzt den Rückstand aufs Neue und zwar anfangs sehr vorsichtig.

Natur und Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 74. Die Methode gibt, bei genauer Befolgung obiger Regeln, höchst genaue Resultate. Man hüte sich vor zu kurzem, wie auch vor allzu langem Auswaschen und vergesse nie, dem Waschwasser die nöthige Menge Ammon zuzufügen.

3. *Bestimmung als reine Magnesia.*

a. In Magnesiasalzen mit organischen oder flüchtigen unorganischen Säuren.

Man erhitzt das Salz in einem verschlossenen Platintiegel anfangs ganz gelinde, allmählich stärker, bis keine Dämpfe mehr entweichen, nimmt alsdann den Deckel ab, legt ihn an den schief gestellten Tiegel und glüht, bis der Rückstand völlig weiss geworden. — Eigenschaften des Rückstandes §. 74. Die Methode gibt um so genauere Resultate, je langsamer man von Anfang erhitzt. In der Regel erhält man ein Geringes zu wenig, weil mit den brenzlichen Producten Spuren des Salzes entweichen. Magnesiasalze mit leicht flüchtigen Sauerstoffsäuren (Kohlensäure, Salpetersäure) lassen sich in ähnlicher Art durch blosses Glühen in Magnesia überführen; selbst schwefelsaure Magnesia, in einem Platintiegel der Hitze des Gasgebläses ausgesetzt, verliert ihre Schwefelsäure vollständig (Sonnenschein). Ich kann dies in Betreff kleiner Mengen vollkommen bestätigen.

b. Aus Chlormagnesium.

Man versetzt die eingeengte, in einem Porzellantiegel befindliche Lösung mit reinem, in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd in solcher Menge, dass dessen Sauerstoff mehr als hinreichend ist, alles vorhandene Chlormagnesium in Magnesia zu verwandeln, dampft im Wasserbade ab,

trocknet scharf, bedeckt den Tiegel und glüht bei gesteigerter Hitze, bis das entstandene Quecksilberchlorid sowie der Ueberschuss des Quecksilberoxyds entfernt ist. (Man hüte sich, die beim Glühen entweichenden Dämpfe einzuathmen.) Im Rückstande bleibt Magnesia, welche entweder geradezu im Tiegel gewogen werden kann, oder welche man, sofern es sich um Scheidung von Alkalien handelt, auf einem Filter sammelt, mit heissem Wasser auswäscht, trocknet und glüht (§. 53). In Betreff anderer Methoden, welche denselben Zweck erreichen lassen und bei Trennungen oft bequemer sind, vergl. §. 153. B. 4 (17 bis 21).

Dritte Gruppe der Basen.

Thonerde, Chromoxyd, (Titansäure).

§. 105.

1. Thonerde.

a. Auflösung.

Die Thonerdeverbindungen, welche sich nicht in Wasser lösen, werden der Mehrzahl nach von Salzsäure aufgenommen. In der Natur vorkommende krystallisirte Thonerde (Sapphir, Rubin, Korund), wie auch künstlich dargestellte nach sehr heftigem Glühen, nicht minder viele natürlich vorkommende Thonerdeverbindungen müssen durch Glühen mit kohlensaurem Natron, Kalihydrat oder Barythydrat zur Lösung in Salzsäure vorbereitet werden. Manche Thonerdeverbindungen, welche der Einwirkung concentrirter Salzsäure widerstehen, lassen sich durch anhaltendes Erhitzen mit mässig concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Natron zersetzen, z. B. der gewöhnliche Thon. — Saures schwefelsaures Kali bewirkt zwar die Aufschliessung eben so vollständig, veranlasst aber die Bildung eines in Wasser wie in Säuren wenig löslichen, Thonerde und Kali enthaltenden Doppelsalzes, welches die weitere Analyse erschwert (L. Smith*).

b. Bestimmung.

Die Thonerde wird fast immer als *reine Thonerde*, in seltenen Fällen als phosphorsaure Thonerde (vergl. z. B. §. 209. 7. II.) gewogen. — In erstere Form bringt man sie entweder durch Fällung als Hydrat und Glühen, oder durch blosses Glühen. Fällung als basisch-essigsaure oder basisch-ameisensaure Thonerde kommt nur bei Trennungen vor. — Von einer indirecten (acidimetrischen) Bestimmung der Thonerde im Alaun etc. wird §. 215 die Rede sein.

*) Amer. Journ. of Sc. and Arts 40. 248, Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 412.

Man kann verwandeln in:

Reine Thonerde:

a. *Durch Fällung*: Alle in Wasser löslichen Thonerdeverbindungen, sowie diejenigen unlöslichen, bei deren Lösung in Salzsäure ihre Säure entfernt wird.

b. *Durch Erhitzen oder Glühen*: *α*. Alle Thonerdesalze mit leichtflüchtigen Sauerstoffsäuren, z. B. salpetersaure Thonerde. — *β*. Alle Thonerdesalze mit organischen Säuren.

Bei der Bestimmungsart a. ist sorgfältig zu beachten, dass die Thonerdelösung keine organischen Substanzen enthalten darf, welche die Fällung verhindern oder beeinträchtigen würden, z. B. Weinsteinsäure, Zucker etc. Wären solche zugegen, so müsste die Lösung nach Zusatz von kohlensaurem Natron und Salpeter in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand geschmolzen, dann mit Wasser aufgeweicht, in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure digerirt und die Lösung filtrirt werden, ehe man zur Fällung schreiten könnte. — Die Bestimmungsarten b. *α*. und *β*. können nur dann angewendet werden, wenn keine sonstige fixe Substanz und auch kein Chlorammonium vorhanden ist, denn bei der Einwirkung des letzteren auf Thonerde in der Glühhitze verflüchtigt sich Chloraluminium. — In den Verbindungen der Thonerde mit Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure und Chromsäure bestimmt man die Thonerde nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren angegebenen Methoden.

Bestimmung als reine Thonerde.

a. Durch Fällung.

Man versetzt die heisse, mässig verdünnte Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht zugegen, in ziemlicher Menge, fügt Ammon in geringem Ueberschuss zu, erhitzt fast zum Sieden und erhält bei dieser Temperatur, bis das freie Ammoniak vollständig oder fast vollständig entwichen ist, bis somit ein Tröpfchen der Flüssigkeit, welches dann wieder zurück zu spritzen ist, neutrale oder nur schwach alkalische Reaction zeigt. — Bei zu langem Erhitzen würde die Flüssigkeit durch Zersetzung des Salmiaks sauer und somit ein Theilchen des gefällt gewesenen Thonerdehydrats wieder gelöst werden, was natürlich zu vermeiden ist. — Die Fällung wird am besten in einer grösseren Platinschale, steht solche nicht zu Gebote, in einer Porzellanschale, weit weniger gut in einem Glasgefässe ausgeführt, weil ein solches durch die heisse, Ammoniak enthaltende Flüssigkeit merklich angegriffen wird (Seite 83). — Man lässt alsdann absitzen, giesst die klare über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, ohne jenen aufzurühren, giesst siedendes Wasser zum Niederschlag, rührt um, lässt wieder absitzen, wäscht auf diese Art

drei Mal durch Decantiren aus, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn mit siedendem Wasser vollends aus. — Beim Abfiltriren des Thonerdehydrats leisten Saugfilter (§. 47) besonders gute Dienste. Nach dem Absaugen der Flüssigkeit kann der Niederschlag ohne Weiteres nach der Seite 109 und 110 beschriebenen Methode geglüht werden. Wendet man kein Saugfilter an, so ist das Glühen des feuchten Niederschlages misslicher. — Will man den Niederschlag erst trocknen und dann glühen, so trockne man ihn lange und sehr gut und glühe dann nach §. 52. Man gibt alsdann am Anfange ganz gelindes Feuer und hält den Tiegel wohl bedeckt, sonst erleidet man leicht durch Umherspritzen, veranlasst durch nicht völlig trockene Beschaffenheit des gummiartigen Thonerdehydrats, Verlust.

Mag man den Niederschlag auf die eine oder andere Art geglüht haben, stets ist zu empfehlen, denselben vor dem Wägen eine Zeit lang über dem Gebläse der beginnenden Weissgluth auszusetzen, um sicher zu sein, dass auch die letzte Spur Wasser ausgetrieben ist (A. Mitscherlich*). Es ist dies um so nothwendiger und muss 5 bis 10 Minuten lang geschehen, wenn die Lösung der Thonerde eine schwefelsaure war, weil dann mit dem Thonerdehydrat basisch schwefelsaure Thonerde niederfällt, welche ihre Schwefelsäure erst bei fortgesetztem sehr starkem Glühen vollständig verliert. Fehlt hierzu die Gelegenheit, so muss man entweder den ausgewaschenen oder auch den mässig geglühten Niederschlag wieder in Salzsäure lösen (was nur durch andauerndes Erwärmen mit starker Säure gelingt) und dann nochmals mit Ammon fällen; oder man muss anfangs das schwefelsaure Salz durch Zersetzen mit salpetersaurem Bleioxyd, von dem man nur einen ganz geringen Ueberschuss zufügt, in salpetersaures verwandeln, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen und dann entweder nach a. oder b. verfahren.

Anstatt des Ammons kann man zur Fällung der Thonerde auch kohlensaures Ammon oder Schwefelammonium anwenden. Die Genauigkeit der Resultate wird aber dadurch nicht gesteigert.

Die Eigenschaften des Thonerdehydrates und der geglühten Thonerde siehe §. 75. Man versäume nie die Thonerde zu prüfen, ob sie nicht Kieselsäure enthält, was oft der Fall. Erhitzen mit etwas verdünntem Schwefelsäurehydrat oder Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder Natron lassen den Zweck leicht erreichen (§. 75). — Die Methode gibt bei Befolgung der angegebenen Regeln sehr genaue Resultate. Wendet man hingegen, namentlich wenn weder Salmiak zugefügt worden, noch überhaupt Ammonsalze zugegen sind, einen bedeutenden Ueberschuss von Ammon an und filtrirt man, ohne denselben durch Erhitzen oder auch durch längeres Stehenlassen an einem warmen Orte entfernt

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 67.

zu haben, so kann man sehr beträchtlichen Verlust erleiden. Derselbe wird um so bedeutender, je verdünnter die Lösung ist, und je grösser der Ammoniaküberschuss. — Ein blosses Auswaschen auf dem Filter ist bei der gelatinösen Beschaffenheit des Thonerdehydrates häufig ungenügend, ein blosses Auswaschen durch Decantiren liefert sehr viel Waschwasser, daher man zweckmässig beide Methoden, so wie angegeben, vereinigt.

b. Durch Glühen.

α. Man hat Thonerdeverbindungen mit flüchtigen Säuren. Man verdampft, sofern sie in Lösung sind, diese im Wasserbade und bringt den Rückstand oder, im Falle man ein festes Salz hat, geradezu dieses in einen Platintiegel und glüht bei anfangs gelinder, allmählich auf's Höchste gesteigerter Hitze, bis der Tiegel nicht mehr an Gewicht abnimmt. Eigenschaften des Rückstandes §. 75. Man sehe wohl darauf, dass derselbe rein sei. Fehlerquellen keine.

β. Man hat ein Thonerdesalz mit einer organischen Säure. Verfahren genau wie unter gleichen Umständen bei Magnesia (§. 104. 3. a.).

§. 106.

2. Chromoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Chromoxyds lösen sich in Wasser. Das Chromoxydhydrat nebst den meisten in Wasser unlöslichen Chromoxydsalzen werden von Salzsäure aufgenommen. Das Chromoxyd sowie viele seiner Salze werden durch Glühen in Säuren unlöslich. Hat man sie in diesem Zustande, so müssen sie zur Auflösung in Salzsäure durch Schmelzen mit 3 bis 4 Thln. Kalihydrat im Silbertiegel vorbereitet werden. Die kleine Menge Chrom, welche bei dieser Behandlung durch Einfluss der Luft in Chromsäure übergegangen ist, wird beim Erhitzen mit Salzsäure wieder in Oxyd zurückgeführt. Zusatz von etwas Alkohol erleichtert diese Reduction bedeutend. — Häufig zieht man dem Schmelzen mit Kalihydrat eine Behandlung vor, wobei das Chromoxyd zugleich oxydirt und in chromsaures Alkali übergeführt wird, siehe 2. — Die Auflösung des Chromeisensteins siehe §. 160.

b. Bestimmung.

Das Chromoxyd wird bei directer Bestimmung immer im *reinen Zustande* gewogen. In diese Form bringt man es entweder durch Fällung als Hydrat und Glühen, oder durch blosses Glühen. Es kann aber auch bestimmt werden, indem man es in Chromsäure verwandelt und deren

Menge ermittelt, zu welchem Zwecke einfache Gewichts- und Maassmethoden zu Gebote stehen, die bei der Chromsäure beschrieben werden sollen.

Man kann verwandeln in:

1. Reines Chromoxyd.

a. *Durch Fällung*: Alle in Wasser löslichen Chromoxydverbindungen, sowie diejenigen unlöslichen, bei deren Auflösung in Salzsäure ihre Säure entfernt wird, sofern keine die Fällung hemmenden oder beeinträchtigenden organischen Substanzen, z. B. Citronensäure, Weinsteinsäure, Oxalsäure etc., zugegen sind.

b. *Durch Glühen*: *α*. Alle Chromoxydsalze mit flüchtigen Sauerstoffsäuren, sofern keine nichtflüchtigen Substanzen zugegen sind. — *β*. Chromoxydsalze mit organischen Säuren.

2. Chromsäure, oder genauer chromsaures Alkali: das Chromoxyd und alle seine Salze.

Die Verbindungen des Chromoxyds mit Chromsäure, Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure werden nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den betreffenden Säuren angegebenen Methoden analysirt.

1. *Bestimmung als Chromoxyd.*

a. Durch Fällung.

Man fügt zu der am besten in einer Platinschale, etwas weniger gut in einer Porzellanschale, nicht aber in einem Glasgefässe befindlichen, nicht zu concentrirten, auf 100° C. erhitzten Lösung Ammon im geringen Ueberschuss, setzt so lange einer der Kochhitze nahen Temperatur aus, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig farblos (nicht mehr röthlich) erscheint, lässt absitzen, wäscht drei Mal durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser wohl aus, trocknet vollkommen und glüht (§. 52). Es ist nothwendig, beim Glühen die Hitze allmählich zu steigern und den Tiegel bedeckt zu halten, sonst erleidet man leicht bei dem den Uebergang der löslichen Modification des Chromoxyds in die unlösliche bezeichnenden Erglühen durch Umherspritzen Verlust. — Steht ein Saugfilter (§. 47) zu Gebot, so kann man den Niederschlag auch sehr gut auf diesem auswaschen und ihn noch feucht in den zum Glühen und Wägen bestimmten Tiegel bringen (S. 109 und 110). — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 76. Die Methode gibt, wenn die oben angegebenen Regeln genau befolgt werden, gute Resultate. Bei Anwendung von Porzellanschalen sind dieselben, in Folge einer Verunreinigung des Chromoxyds durch Kieselsäure nur sehr wenig, bei Verwendung von Glasgefässen aber durch Verunreinigung des Chromoxyds mit Bestandtheilen des Glases ganz erheblich zu

hoch (A. Souchay*). — Statt des Ammoniaks kann man zum Ausfällen des Chromoxyds sich auch des Schwefelammoniums bedienen. Die Fällung ist dann schon in der Kälte vollständig und sie kann in dem Falle auch in Glasgefässen vorgenommen werden.

b. Durch Glühen.

α. *Man hat ein Chromoxydsalz mit einer flüchtigen Säure.* Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Thonerde (§. 105).

β. *Man hat ein Chromoxydsalz mit einer organischen Säure.* Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Magnesia (§. 104).

2. *Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure.* (Die Bestimmung der letzteren siehe §. 130.)

Es sind zu diesem Zwecke die folgenden Methoden vorgeschlagen und empfohlen worden.

a. Man versetzt die Lösung des Chromoxydsalzes mit Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss, bis zur Wiederauflösung des Oxydhydrats, leitet in die kalt gewordene Flüssigkeit Chlor, bis die Farbe gelbroth geworden ist, versetzt mit überschüssigem Kali oder Natron, verdampft zur Trockne und glüht im Platintiegel. Alles chlorsaure Kali wird hierdurch zersetzt, und der Rückstand besteht somit aus chromsaurem Alkali und Chloralkalimetall (Vohl).

b. Man erhitzt im Silbertiegel Kalihydrat bis zum ruhigen Schmelzen, mässigt die Hitze etwas und trägt die zu oxydirende völlig wasserfreie Chromoxydverbindung ein. Sobald dieselbe vollständig vom Kalihydrat benetzt ist, fügt man kleine Stückchen geschmolzenen chlorsauren Kalis zu. Es erfolgt ein lebhaftes Aufschäumen von entweichendem Sauerstoff, zugleich färbt sich die Masse immer gelber und endlich wird sie klar und durchsichtig. Vor Verlusten muss man sich sorgfältig hüten (H. Schwarz).

c. Man löst das Chromoxyd in Kali- oder Natronlauge, setzt Bleihyperoxyd in genügendem Ueberschusse zu und erwärmt. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit, in welcher alles Chrom als chromsaures Bleioxyd in alkalischer Lösung ist. Man filtrirt vom überschüssigen Bleihyperoxyd ab, setzt zum Filtrat Essigsäure bis zum Vorwalten und bestimmt das Gewicht des niederfallenden chromsauren Bleioxyds (G. Chancel**).

d. Man vermischt das Chromoxyd in fein zertheiltem Zustande mit etwas chlorsaurem Kali in einer Porzellanschale, fügt Salpetersäure von

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 66.

**) Compt. rend. 43. 927.

1,367 specif. Gew. hinzu, bedeckt die Schale mit einem Trichter von etwas geringerem Durchmesser, erhitzt im Wasserbade und fügt von Zeit zu Zeit Krystalle von chlorsaurem Kali zu, bis alles Chromoxyd gelöst und in Chromsäure übergeführt worden ist. Selbst bei heftig geglühtem Chromoxyd ist die Operation in $^1/_2$ bis 1 Stunde beendigt. Die Chromsäure bestimmt man in der so erhaltenen Lösung zweckmässig als chromsauren Baryt (Storer*), Pearson**).

§. 107.

Anhang zur dritten Gruppe: Titansäure.

Die Titansäure wird stets als solche gewogen; ihre Abscheidung wird entweder durch Fällung mittelst eines Alkalis, durch Erhitzen mit essigsaurem Alkali oder durch Kochen ihrer verdünnten sauren Lösungen bewerkstelligt. — Ausser auf gewichtsanalytischem lässt sich die Titansäure auch auf maassanalytischem Wege bestimmen. — Zur Fällung saurer Titansäurelösungen bedient man sich des Ammons, vermeidet einen erheblichen Ueberschuss desselben, lässt den dem Thonerdehydrat ähnlichen Niederschlag gut absitzen, wäscht ihn durch Decantiren und zuletzt auf dem Filter vollständig aus, trocknet und glüht nach §. 52. Enthielt die Lösung Schwefelsäure, so bringt man zwischen dem ersten und zweiten Glühen etwas kohlensaures Ammon in den Tiegel, um deren etwaigen Rest sicher zu entfernen. Die geglühte Titansäure ist rasch zu wägen, da sie etwas hygroskopisch ist. — Zuweilen ist es vortheilhafter, die Titansäure aus ihrer sauren Lösung in der Art zu fällen, dass man mit Ammon fast neutralisirt, dann essigsaures Natron oder essigsaures Ammon zufügt und kocht. Der so erhaltene Niederschlag lässt sich gut abfiltriren und auswaschen.

Hat man Titansäure in schwefelsaurer Lösung oder ist sie durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln der Masse mit kaltem Wasser in Lösung gebracht, so gelingt es, aus der stark verdünnten Auflösung durch anhaltendes Kochen unter Erneuerung des verdunstenden Wassers die Titansäure auszufällen, auch lässt sie sich, so abgeschieden, mit reinem Wasser gut auswaschen. Ist viel freie Säure vorhanden, so stumpft man den grössten Theil derselben mit Ammon ab, bevor man kocht. Das Kochen geschieht am besten in einer Platinschale. Nach dem Abfiltriren stumpft man die freie Säure des Filtrates noch etwas mehr ab und überzeugt sich, dass durch weiter fortgesetztes Sieden keine Titansäure mehr abgeschieden wird. Prüfung des letzten Filtrates mit Ammon gibt Sicherheit vollständiger Fällung. —

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 71.

**) Daselbst 9. 108.

Beim Glühen des getrockneten Niederschlages setzt man etwas kohlensaures Ammon zu. Versucht man die gleiche Art der Abscheidung bei verdünnten salzsauren Lösungen, so scheidet sich die Titansäure erst dann vollständig ab, wenn man die Flüssigkeit ganz zur Trockne verdampft, auch geht der Niederschlag beim Auswaschen mit reinem Wasser milchig durchs Filter, weshalb man demselben ein wenig Säure zusetzen muss.

Das Titansäurehydrat, kalt gefällt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und ohne Temperaturerhöhung getrocknet, ist in Salzsäure vollständig, im anderen Falle unvollständig löslich. Das Metatitansäurehydrat, durch Kochen verdünnter saurer Lösungen gefällt, ist in verdünnten Säuren nicht löslich. Die geglühte Titansäure löst sich auch in concentrirter Salzsäure nicht, wohl aber bei andauerndem Erhitzen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure. Leicht gelingt ihre Lösung, wenn man sie mit saurem schwefelsaurem Kali andauernd schmelzt und die Masse mit viel kaltem Wasser behandelt. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron entsteht titansaures Natron, das — mit Wasser behandelt — saures titansaures Natron zurücklässt, welches sich in Salzsäure löst. Beim Schmelzen von Titansäure mit der dreifachen Menge Fluorwasserstoff-Fluorkalium bildet sich Fluortitan-Fluorkalium, welches sich in ganz verdünnter Salzsäure (von 1,015 specif. Gew.) in der Wärme leicht löst. Beim Schmelzen ist anfangs sehr gelinde Hitze zu geben, bis der Fluorwasserstoff - Ueberschuss entwichen ist, dann steigert man die Hitze rasch bis zum Schmelzen und bis die Titansäure eben gelöst ist (Marignac*). — Die Titansäure (TiO_2) besteht aus 60,98 Proc. Titan und 39,02 Proc. Sauerstoff. Beim Erhitzen derselben mit Flusssäure und Schwefelsäure entweicht so gut wie kein Fluortitan, wohl aber beim Erhitzen mit Flusssäure allein (Riley**).

Maassanalytisch lässt sich die Titansäure in der Art bestimmen, dass man sie zuerst zu Sesquioxyd reducirt und dieses alsdann wieder durch eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali (vergl. §. 112. 2) zu Titansäure oxydirt (Pisani***). Schwefelsaure Lösungen sind zu vermeiden, man wendet entweder die gewöhnliche salzsaure Lösung an oder die Auflösung des Fluortitan-Fluorkaliums in verdünnter Salzsäure. Die Reduction geschieht durch Zink unter gelindem Erwärmen oder auch ohne solches, bei Luftabschluss. Sie erfolgt bei salzsauren Lösungen unter Violett-Färbung, bei Lösungen von Fluortitan-Fluorkalium unter grünlicher Färbung. Nach beendigter Reduction entfernt man das Zink und setzt von der Lösung des übermangansauren Kalis zu bis zu beginnender Röthung der Flüssigkeit. Der schwache Punkt der Methode liegt in der Schwierigkeit, den Zeitpunkt genau festzustellen, wann die

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 112.

**) Daselbst 2. 71.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 419

Reduction beendigt ist. Marignac*) hat die Bedingungen ganz genau beschrieben, bei deren Einhaltung er fast immer gute Resultate erhielt.

Vierte Gruppe der Basen.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd, (Uranoxyd).

§. 108.

1. Zinkoxyd.

a. Auflösung.

Viele Zinksalze sind in Wasser auflöslich. Das metallische Zink, das Zinkoxyd, sowie die in Wasser unlöslichen Salze werden von Salzsäure aufgenommen. Zur Lösung des gefällten Schwefelzinks verwendet man ebenfalls zweckmässig Salzsäure, bei Auflösung der Zinkblende aber setzt man, nachdem die concentrirte Salzsäure in der Wärme auf das fein zerriebene Mineral eingewirkt hat, zur Vollendung der Lösung zweckmässig etwas Salpetersäure, etwas chlorsaures Kali oder etwas einer Auflösung von Brom in Salzsäure zu.

b. Bestimmung.

Das Zink wird nach §. 77 entweder als *Oxyd* oder als *Schwefelzink* gewogen. Die Ueberführung in die erstere Form wird vermittelt entweder durch Fällung als basisch kohlensaures Zinkoxyd oder Schwefelzink, oder aber durch Glühen. — Ausser diesen gewichtsanalytischen Methoden sind verschiedene maassanalytische in Vorschlag und Anwendung gekommen.

Man kann verwandeln in:

1. Zinkoxyd:

a. *Durch Fällung als kohlensaures Zinkoxyd*:

Alle in Wasser löslichen Zinksalze, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, und alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Schwefelzink:*

Alle Zinkverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Glühen*:

Salze mit unorganischen flüchtigen Sauerstoffsäuren.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 113.

2. Schwefelzink:

Alle Zinkverbindungen ohne Ausnahme.

Die Methode 1. c. ist, was die häufiger vorkommenden Zinkverbindungen betrifft, nur für kohlensaures und salpetersaures Zinkoxyd zu empfehlen. Die Methoden 1. b. oder 2. wendet man hauptsächlich in den Fällen an, in welchen 1. a. unzulässig ist. Sie dienen namentlich auch zur Scheidung des Zinkoxyds von anderen Basen. — Zinksalze mit organischen Säuren kann man nicht durch Glühen in Oxyd verwandeln, indem sich hierbei ein wenig Zink reduciren und verflüchtigen würde. Sind die Säuren flüchtig, so kann man das Zink unmittelbar nach 1. a. bestimmen, sind sie nicht flüchtig, so fällt man dasselbe am besten als Schwefelzink. Die Analyse des chromsauren, phosphorsauren, borsauren und kieselsauren Zinkoxyds siehe bei den entsprechenden Säuren. — Die maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Zinks kommen namentlich bei technischen Untersuchungen zur Anwendung und werden daher im speciellen Theile besprochen werden.

1. *Bestimmung als Zinkoxyd.*

a. Durch Fällung als kohlensaures Zinkoxyd.

Man erhitzt die mässig verdünnte Lösung in einem geräumigen Gefässe, am besten einer Platinschale, auch wohl in einer Schale von ächtem Porzellan, aber weit weniger gut in einem Glasgefäss, bis fast zum Kochen, fügt tropfenweise kohlensaures Natron hinzu, bis dasselbe deutlich vorwaltet und die Flüssigkeit somit stark alkalische Reaction zeigt, kocht einige Minuten, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, kocht den Niederschlag drei Mal unter Decantation mit Wasser aus, bringt ihn dann aufs Filter, wäscht mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet und glüht ihn nach der §. 53 angegebenen Methode, indem man Sorge trägt, das Filter vor dem Einäschern so viel als möglich vom Niederschlage zu befreien. — Zweckmässig ist es, um Reduction von Zinkoxyd und Verflüchtigung von Zink zu vermeiden, das Filter nach möglichst vollständiger Entfernung des Niederschlages mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon vorsichtig zu tränken, es dann zu trocknen und nun erst zu verbrennen. — Enthält die Auflösung Ammonsalze, so muss man das Kochen so lange fortsetzen, bis nach neuem Zusatz von kohlensaurem Natron die entweichenden Dämpfe Curcumapapier nicht mehr bräunen. Bei Gegenwart von viel Ammonsalzen ist man genöthigt, die Flüssigkeit kochend zur Trockne einzudampfen; es ist daher bequemer, in solchen Fällen das Zink als Schwefelzink zu fällen (siehe b.). —

Man vermeide wo möglich einen grossen Säureüberschuss in der Zinklösung, damit das durch die entweichende Kohlensäure entstehende Aufbrausen nicht zu stark sei. — Die vom kohlensauren Zinkoxyd abfil-

trirte Flüssigkeit muss man jedesmal durch Zusatz von Schwefelammonium unter Zusatz von etwas Chlorammonium prüfen, ob die Fällung vollständig ist. Es geschieht dies in einer bis in den Hals zu füllenden und dann zu verstopfenden Kochflasche. Hat man genau nach obiger Vorschrift verfahren, so erhält man keinen Niederschlag, höchstens setzen sich nach vielstündigem Stehen einige leichte, unwägbare Flöckchen ab, welche man in der Regel vernachlässigen kann. Ist der Niederschlag bedeutender, so behandelt man ihn nach b. und addirt das Gewicht des erhaltenen Zinkoxyds zu dem der Hauptquantität. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 77. — Die erhaltenen Resultate sind bei gelungener Ausführung, der nicht absolut vollständigen Fällung halber, und weil von dem dem Filter noch anhängenden Niederschlage ein Theilchen reducirt und als Metall verflüchtigt werden kann, meist um ein Unbedeutendes zu niedrig. Nicht selten werden in Folge unvollständigen Auswaschens zu hohe Resultate erhalten. In solchen Fällen findet man den Rückstand alkalisch. Man prüfe auch, ob sich derselbe ohne Zurücklassung von Kieselsäure in Salzsäure löst, was namentlich dann unerlässlich ist, wenn man in einem Glasgefässe gefällt hat.

b. Durch Fällung als Schwefelzink.

Man versetzt die in einem nicht zu grossen Kolben enthaltene hinlänglich verdünnte Lösung mit Chlorammonium, dann mit Ammon, bis die Reaction eben alkalisch geworden, fügt farbloses oder schwach gelbliches Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss zu, füllt den Kolben mit Wasser (dessen Menge — wenn die Grösse des Kolbens richtig gewählt war — nicht mehr gross sein wird) bis in den Hals an, verstopft ihn, lässt an einem warmen Orte 12 bis 24 Stunden lang absitzen, wäscht den Niederschlag, wenn er irgend bedeutend ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus und zwar mit Wasser, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium, stets aber etwas Schwefelammonium zugesetzt hat. — Soll das Schwefelzink als solches gewogen werden, so ersetzt man das Chlorammonium zweckmässig durch salpetersaures Ammon. — Bei dem Decantiren giesse man die Flüssigkeiten nicht durch ein Filter, sondern geradezu in einen Kolben ab. Nach dreimaliger Wiederholung filtrirt man alsdann erst die abgegossene Flüssigkeit, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn ohne Unterbrechung, wie angegeben, aus. Den Trichter hält man dabei mit einer Glasplatte bedeckt. Man legt dann — wenn man nicht vorzieht, das Schwefelzink nach 2. zu bestimmen — das noch feuchte Filter sammt dem Niederschlage in ein Becherglas, übergiesst mit mässig verdünnter Salzsäure in geringem Ueberschuss, stellt an einen warmen Ort, bis die Lösung nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, verdünnt mit ein wenig Wasser, filtrirt, wäscht das zurückbleibende Filter mit heissem Wasser gut aus und fällt die erhaltene Chlorzinklösung nach a.

Aus einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd kann, auch bei Ueberschuss von Essigsäure, wofern nur keine andere Säure zugegen ist, das Zink durch Schwefelwasserstoffgas vollständig oder wenigstens so gut wie vollständig gefällt werden (Belege Nr. 66), aber auch nach der folgenden Methode gelingt ein so gut wie vollständiges Ausfällen des Zinks aus saurer Lösung. Man setzt derselben kohlensaures Natron, zuletzt tropfenweise, zu, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, bringt diesen durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure wieder in Lösung, leitet Schwefelwasserstoff ein, bis der bald entstehende Niederschlag nicht mehr erkennbar zunimmt, fügt jetzt essigsaures Natron zu und leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser, was bei dem aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelzink ohne Schwierigkeit von Statten geht, behandelt man dasselbe, wie bereits erwähnt. — Kleine Mengen von Schwefelzink lassen sich auch direct in Oxyd überführen, wenn man sie in einem offenen Platintiegel erst längere Zeit gelinde, dann aber möglichst stark glüht. Die Eigenschaften des Schwefelzinks siehe §. 77. c.

c. Durch Glühen.

Man erhitzt das Salz im bedeckten Platintiegel anfangs bei gelinder, zuletzt bei möglichst gesteigerter Hitze, bis der Rückstand an Gewicht nicht mehr abnimmt. Die Einwirkung reducirender Gase ist dabei sorgfältig zu vermeiden.

2. *Bestimmung als Schwefelzink.*

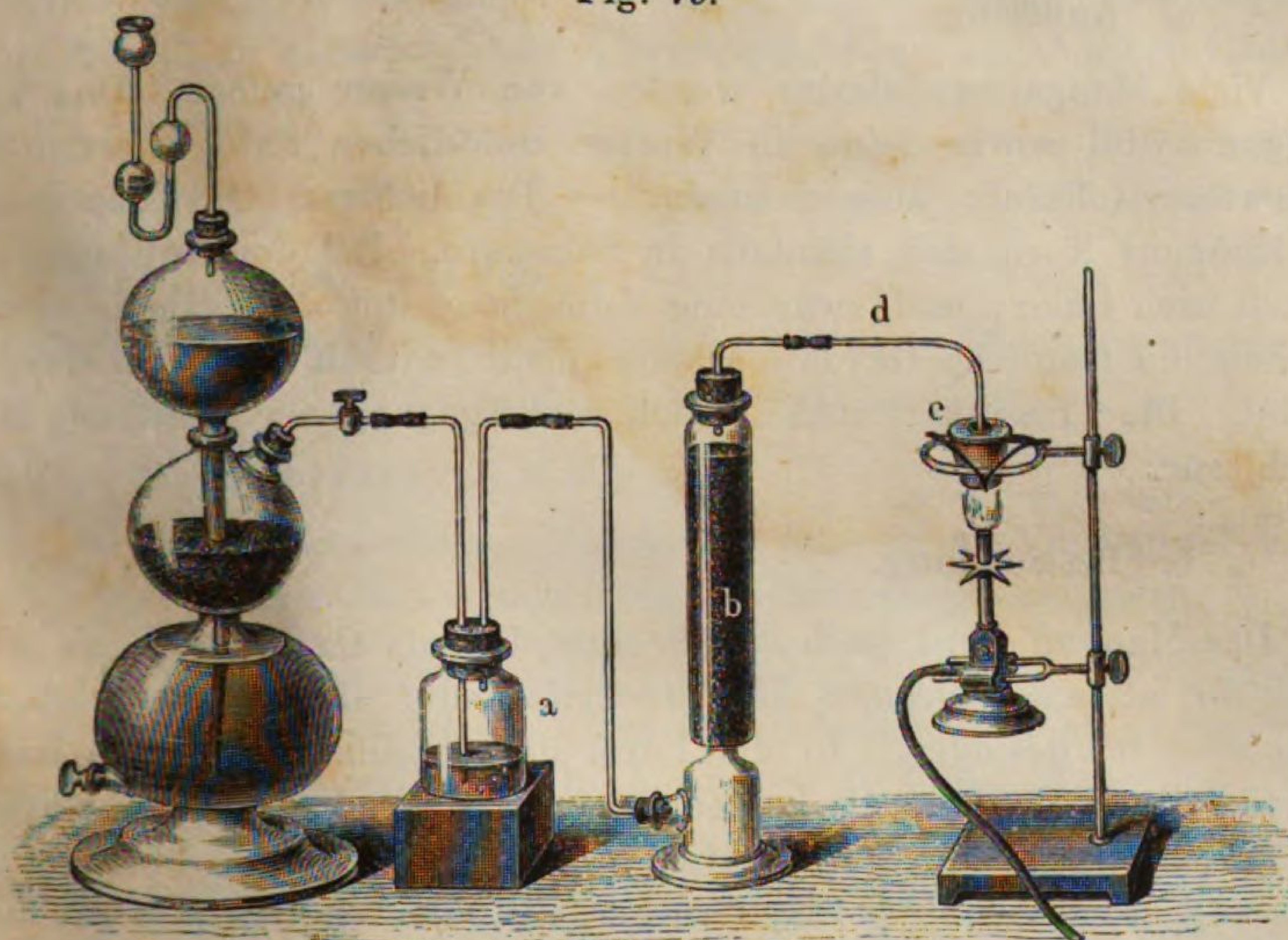
Anstatt das nach 1. b. gefällte Schwefelzink in Salzsäure zu lösen, und die Lösung mit kohlensaurem Natron zu fällen, kann man es auch in Wasserstoff glühen und wägen. H. Rose*), welcher dieses Verfahren angegeben und empfohlen hat, bedient sich dazu des folgenden Apparates. *a* in Fig. 79 enthält concentrirte Schwefelsäure, *b* Chlorcalcium. Der Porzellantiegel *c* ist mit einem durchbohrten Porzellan- oder Platindeckel versehen. In die Oeffnung desselben passt die das Gas zuführende Porzellan- oder Platinröhre *d*. Sie ruht mit einem ringförmigen Vorsprung auf dem Deckel und reicht in den Tiegel bis zu einiger Entfernung vom Boden. — Nachdem das Schwefelzink im Filter getrocknet ist, bringt man es in den gewogenen Porzellantiegel, fügt die Asche des Filters hinzu, bestreut den Inhalt des Tiegels mit reinem, beim Erhitzen einer Probe im Porzellantiegel keinen Rückstand hinterlassenden Schwefelpulver, setzt den Deckel auf, leitet Wasserstoffgas in nicht zu starkem Strome ein, erhitzt anfangs

*) Pogg. Annal. 110. 128.

gelinde, dann bis zu starker Rothgluth, lässt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das Schwefelzink.

Anstatt des abgebildeten Wasserstoff-Entwickelungsapparates, der nicht Jedem zu Gebote steht, kann man natürlich auch jeden anderen

Fig. 79.



benutzen, der das Reguliren des Gasstromes gestattet, so namentlich auch den, welcher auf S. 192 der 13. Auflage meiner Anl. zur qual. Anal. beschrieben und daselbst in Fig. 41 abgebildet ist. Wasserstoff-Entwickelungsapparate, welche ein Reguliren des Gasstromes nicht gestatten, sind weniger zu empfehlen. — Hat man einen durchbohrten Tiegeldeckel und ein Porzellanröhrchen, wie es *d* darstellt, nicht zur Hand, so kann man die Operation auch so ausführen, dass man einen schmalen Porzellantiegel ohne Deckel verwendet und das Wasserstoffgas durch eine kurze Thon-Tabackspfeife zuleitet, deren Kopf gerade in den Tiegel passt.

Auch schwefelsaures, kohlensaures und reines Zinkoxyd kann man nach der angegebenen Weise in Schwefelzink überführen. Dieselben müssen aber mit einem Ueberschuss von Schwefelpulver gemengt werden, sonst erleidet man durch die reducirende Einwirkung des Wasserstoffs auf Zinkoxyd Verlust. — Das schwefelsaure Zinkoxyd glüht man zweckmässig erst für sich bei Luftzutritt, bevor man es mit Schwefel mengt und im Wasserstoffstrom glüht (H. Rose).

Die Eigenschaften des hydratischen und wasserfreien Schwefelzinks siehe §. 77. — Die Resultate sind genau. Nur wenn man das Glühen über dem Gebläse vornimmt (was durchaus nicht nöthig ist) und länger als 5 Minuten fortsetzt, tritt erkennbarer Verlust ein, vergl. S. 165.

§. 109.

2. Manganoxydul.

a. Auflösung.

Viele Manganoxydulsalze werden von Wasser gelöst. Das reine Manganoxydul sowie seine in Wasser unlöslichen Salze werden von Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. — Die höheren Oxydationsstufen des Mangans lösen sich ebenfalls in Salzsäure. Bei der Auflösung entwickelt sich Chlor, und zwar eine dem Sauerstoff äquivalente Menge, welchen die fragliche Oxydationsstufe mehr enthält als das Manganoxydul. Die Flüssigkeit enthält nach vorhergegangener Erhitzung Manganchlorür.

b. Bestimmung.

Das Mangan wird nach §. 78 entweder als *Oxyduloxyd*, als *Mangansulfür*, als *schwefelsaures Manganoxydul* oder als *pyrophosphorsaures Manganoxydul* gewogen. In die Form des Oxyduloxyds bringt man es entweder durch Fällung als kohlensaures Oxydul oder als Oxydulhydrat, der zuweilen noch eine Präcipitation als Schwefelmangan oder eine Abscheidung als Manganhyperoxyd vorhergeht, oder endlich geradezu durch Glühen. — Maassanalytisch lässt sich das Mangan nach drei verschiedenen Methoden bestimmen, von denen die erste auf jede Manganoxydullösung anwendbar ist, welche keine sonstigen, eine alkalische Ferridcyankalium reducirenden Stoffe enthält, während die zweite Abwesenheit von Eisenoxyd voraussetzt. Die dritte endlich ist nur zulässig, wenn man das Mangan in einer ganz bestimmten höheren Oxydationsstufe und frei von anderen Körpern, welche beim Kochen mit Salzsäure Chlor entwickeln, hat.

Man kann verwandeln in:

1. Manganoxyduloxyd:

a. *Durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul:*

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, ferner diejenigen unlöslichen, deren Säuren sich beim Auflösen entfernen lassen, und endlich alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Manganoxydulhydrat:*

Alle in a. genannten Manganverbindungen.

c. *Durch Fällung als Schwefelmangan:*

Alle Manganverbindungen ohne Ausnahme.

d. *Durch Abscheidung als Manganhyperoxyd*:

Alle Manganverbindungen, in deren Lösungen nur wenig freie Säure ist, insbesondere essigsaures und salpetersaures Manganoxydul.

e. *Durch Glühen:*

Alle Sauerstoffverbindungen des Mangans, — Mangansalze mit leicht flüchtigen Sauerstoffsäuren, sowie solche mit organischen Säuren.

2. Mangansulfür:

Alle Manganverbindungen ohne Ausnahme.

3. Schwefelsaures Manganoxydul:

Alle Oxyde des Mangans, sowie alle Salze mit flüchtigen Säuren, sofern keine nicht flüchtigen Substanzen zugegen sind.

4. Pyrophosphorsaures Manganoxydul:

Alle in Wasser löslichen Manganoxydulsalze und diejenigen unlöslichen, deren Säuren sich beim Auflösen entfernen lassen.

Die Methode 1. e. ist einfach und genau, aber nur selten anwendbar. Die Methode 1. a. ist die gebräuchlichste, sie wird bei freigestellter Wahl der 1. b. vorgezogen. Die Methoden 1. c. und 2. werden hauptsächlich angewandt, wenn die Methoden 1. a. oder b., etwa wegen Anwesenheit einer nicht flüchtigen organischen Substanz, unzulässig sind, sowie bei Trennungen des Mangans von anderen Metallen. Zu letzterem Zwecke dient auch die Methode 1. d. Das Verfahren 3. ist zuweilen bequem, liefert aber nur annähernde Resultate. Das Verfahren 4, in letzterer Zeit öfters empfohlen, führt relativ rasch zum Ziele, liefert aber nur bei Berücksichtigung der Löslichkeit des phosphorsauren Ammon-Manganoxyduls genügend genaue Resultate. — Im phosphorsauren und borsauren Manganoxydul bestimmt man das Mangan nach 2. oder in ersterem nach 4. — Im kieselsauren Salze bestimmt man das Mangan nach Abscheidung der Kieselsäure (§. 140) nach 1. a. — Chromsaures Manganoxydul zerlegt man nach §. 130. — Von den maassanalytischen Bestimmungsweisen eignen sich die beiden ersten vorzugsweise für technische Arbeiten, bei denen nicht die höchste Genauigkeit verlangt wird. — Die Bestimmung des Mangans aus der Menge des beim Kochen seiner Oxyde mit Salzsäure entwickelten Chlors wird namentlich angewandt, um die Oxydationsstufen des Mangans festzustellen, und gestattet auch eine Bestimmung des Mangans neben anderen Metallen (s. Abschn. V.).

1. *Bestimmung als Manganoxyduloxyd.*

a. Durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul.

Man vollbringt die Fällung genau wie die des kohlensauren Zinkoxyds (§. 108. 1. a.) in Platin- oder Porzellanschalen und wäscht auf

gleiche Art aus. Da das Filtrat und Waschwasser, welches zuweilen eine geringe Trübung zeigt, nie ganz frei von Mangan ist, so verdampft man beide in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne, behandelt den Rückstand mit siedendem Wasser, filtrirt die unlöslich bleibenden Flöckchen von Manganoxyduloxydhydrat auf einem besonderen kleinen Filterchen ab und wäscht sie mit heissem Wasser aus. Die beiden Filter sammt Niederschlägen glüht man nun, nachdem sie trocken geworden, nach §. 53, zieht das entstandene Manganoxyduloxyd wiederholt mit siedendem Wasser aus, indem man die Auszüge durch ein kleines Filterchen abfiltrirt, verbrennt schliesslich dieses Filterchen am Platindraht oder auf dem Tiegeldeckel, bringt die Asche in den Tiegel, glüht bei abgenommenem Tiegeldeckel in guter Oxydationsflamme stark und unter Vermeidung dessen, dass reducirende Gase auf den Tiegelinhalt wirken können, bis der Rückstand an Gewicht sich gleich bleibt und wägt das erhaltene Manganoxyduloxyd. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 78. Die Methode gibt, genau nach Angabe ausgeführt, gute Resultate. Vernachlässigt man dagegen den geringen Mangangehalt des Filtrates oder wägt man das Manganoxyduloxyd, ohne es zuvor nochmals mit siedendem Wasser zu behandeln, so kann man, wenn schon beide Fehler sich einigermaassen compensiren, doch nur annähernde Resultate erwarten. Nach dem Wägen prüfe man, ob sich das aus dem Platintiegel herausgenommene Manganoxyduloxyd ohne Zurücklassung von Kieselsäure in Salzsäure löst.

b. Durch Fällung als Manganoxydulhydrat.

Man fällt die nicht zu concentrirte Lösung, am besten in einer Platinschale, in Ermangelung einer solchen in einer Porzellanschale, aber nicht in einem Glasgefässe, mit reiner Natron- oder Kalilauge, indem man im Uebrigen wie in a. verfährt. — Eigenschaften des Niederschlages §. 78. Genauigkeit und Prüfung des Niederschlages wie bei a.

c. Durch Fällung als Schwefelmangan.

Siehe 2.

d. Durch Abscheidung als Manganhyperoxyd.

Man erwärmt die Lösung des essigsauren Manganoxyduls, oder auch die einer anderen, wenig Säure im Ueberschuss enthaltenden Manganoxydullösung, nachdem man eine genügende Menge essigsauren Natrons hinzugefügt hat, auf 50° bis 60° C. und leitet Chlorgas ein oder setzt Brom zu (Kämmerer*), Waage**). Das Mangan schlägt sich als

*) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. IV. p. 218.
**) Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 206.

Hyperoxydhydrat nieder (Schiel, — Rivot, Beudant und Daguin). Anwesenheit von Ammonsalzen hindert unter Umständen die vollständige Ausfällung. Man wäscht erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus, trocknet, bringt den Niederschlag in einen Kolben, fügt die Filterasche hinzu, erhitzt mit Salzsäure, filtrirt und fällt nach a. — Da es bei unrichtigem Verhältnisse zwischen freier Säure (namentlich Salzsäure) und essigsaurem Natron vorkommen kann, dass die Ausfällung des Mangans durch Chlor nicht ganz vollständig ist, so erheischt es die Vorsicht, dass man das Filtrat nach weiterem Zusatz von essigsaurem Natron nochmals in gleicher Weise mit Chlor oder Brom behandelt. — Ist das Filtrat rosa gefärbt durch Uebermangansäure, so erhitzt man dasselbe unter Zusatz von etwas Weingeist, um das Restchen Mangan auszufällen. — Den Niederschlag des Hyperoxyds direct durch Glühen in Oxyduloxyd überzuführen, ist ganz verwerflich, da das so erhaltene Manganoxyduloxyd eine reichliche Menge Alkali enthält und durch Auswaschen nicht vollständig davon befreit werden kann. — Die Abscheidung des Mangans als Hyperoxyd durch Verdampfen seiner Lösung in Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes, zuletzt bei 155° C., wird bei den Trennungen besprochen werden.

e. Durch Glühen.

Man erhitzt anfangs im gut bedeckten Platintiegel gelinde, zuletzt bei lose aufgelegtem Deckel möglichst heftig und bei Abhaltung reducirender Gase, bis das Gewicht des Rückstandes constant bleibt. Zur Ueberführung der höheren Oxydationsstufen in Manganoxyduloxyd ist eine länger andauernde und heftigere Hitze (welche man fast nur mit dem Gasgebläse hervorzubringen vermag) erforderlich, als zu der des Oxyduls. (Es empfiehlt sich daher bei diesen mehr, sie unter Schwefelzusatz im Wasserstoffstrom zu glühen und in Mangansulfür überzuführen, siehe 2.). — Hatte man Salze mit organischen Säuren, so sehe man wohl darauf, ob alle Kohle verbrannt sei. Ist dies nicht der Fall, so löst man den Rückstand entweder in Salzsäure und fällt nach a., oder man dampft denselben bis zur Oxydation der Kohle wiederholt mit Salpetersäure ab. — Die Resultate fallen bei sorgfältiger Ausführung genau aus, bei mangelhafter muss man auf bedeutende Differenzen gefasst sein. — Bei Zerlegung organischsaurer Salze erhält man aus dem bei Magnesia §. 104. 3. angeführten Grunde meistens eine Kleinigkeit zu wenig.

2. *Bestimmung als Mangansulfür.*

Die Fällung des Mangans als Mangansulfür kann nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt werden, von denen sich die zweite namentlich dann empfiehlt, wenn man dieselbe verhältnissmässig rasch bewirken will.

a. Man versetzt die in einer verhältnissmässig kleinen Kochflasche enthaltene nicht zu verdünnte Lösung mit etwas Salmiak (wenn noch kein Ammonsalz in genügender Menge zugegen), dann, sofern die Flüssigkeit sauer ist, mit Ammon, bis sie neutral oder kaum alkalisch reagirt, fügt gelbliches Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss zu, füllt die Kochflasche bis in den Hals mit Wasser, dessen Menge natürlich nicht bedeutend sein soll, verstopft, lässt an einem warmen Orte (mindestens 24 Stunden lang) absitzen, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint, wäscht den Niederschlag, wenn er irgend bedeutend ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus und verwendet hierzu Wasser, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak, stets aber etwas gelbliches Schwefelammonium zugesetzt hat. — Bei dem Decantiren giesse man die Flüssigkeiten nicht durch ein Filter, sondern geradezu in eine Kochflasche ab. Nach dem dreimaligen Decantiren filtrirt man alsdann erst die abgegossenen Flüssigkeiten, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn ohne Unterbrechung aus. Den Trichter hält man dabei mit einer Glasplatte bedeckt.

b. Man setzt zu der mit Ammon neutralisirten kochend heissen Lösung Schwefelammonium in nicht zu geringer Menge, kocht etwa 10 Minuten, lässt die Lösung um einige Grade sich abkühlen, setzt nochmals Schwefelammonium hinzu und filtrirt die Flüssigkeit, welche noch nach Schwefelammonium riechen muss, durch ein doppeltes Filter ab. Geht die Flüssigkeit anfangs trübe durch, so giesst man sie zurück, bis dieselbe klar abläuft (R. Finkener*). Das Schwefelmangan scheidet sich beim Kochen öfters wasserfrei und somit grün ab, namentlich wenn die Lösung wenig Ammonsalze, dagegen viel freies Ammon enthält. Auch der so erhaltene Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat.

Das ausgewaschene Schwefelmangan pflegte man früher in Salzsäure zu lösen und die Lösung nach 1. a. zu fällen. Weit kürzer und bequemer kommt man aber zum Ziel, wenn man es trocknet und unter Zusatz der Filterasche sowie einer genügenden Menge reinen Schwefels im Wasserstoffstrom stark (bis zum Schwarzwerden) glüht und das wasserfreie Schwefelmangan wägt (H. Rose**), vergl. das analoge Verfahren bei Zink §. 108. 2. — Die Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes sowie die Umstände, welche die Ausfällung des Mangans als Mangansulfür fördern, verzögern oder hindern, siehe §. 78. e. Die nach dieser Methode von Oesten erhaltenen, von Rose angeführten Resultate sind durchaus befriedigend. Gleich genaue Resultate erhielt auch ich. — In dem Filtrate von der Schwefelmanganfällung finden sich, wenn richtig operirt wurde, nur höchst unbedeutende Spuren von Mangan. — Wein-

*) Handbuch der analyt. Chem. von H. Rose, 6. Aufl., von R. Finkener S. 925.
**) Pogg. Annal. 110. 122.

steinsäure verzögert die Fällung, macht sie aber nicht unvollständig, Citronensäure aber verhindert die Fällung oder macht sie wenigstens ganz unvollständig.

Durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome kann man auch schwefelsaures Manganoxydul und alle Oxydationsstufen des Mangans in Sulfür überführen.

3. *Bestimmung als schwefelsaures Manganoxydul.*

Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Magnesia. Man hüte sich vor zu grossem Schwefelsäureüberschuss und trage Sorge, beim Erhitzen nur schwache Glühhitze zu geben. — Eigenschaften des Rückstandes §. 78. Die Resultate fallen nur durch Zufall genau aus. Erhitzt man gelinde, so erhält man meist ein zu hohes, erhitzt man stärker, durch Entweichen von Schwefelsäure ein zu geringes Gewicht (H. Rose*). Will man daher genaue Resultate, so führe man das schwefelsaure Oxydul nach 2. in Mangansulfür über.

4. *Bestimmung als pyrophosphorsaures Manganoxydul* nach W. Gibbs**).

Man versetzt die nicht zu verdünnte Manganlösung am besten in einer Platinschale, wohl auch in einer Porzellanschale, aber nicht in einem Glasgefässe, mit einer weit grösseren Menge phosphorsauren Natrons, als zur Bildung von phosphorsaurem Manganoxydul erforderlich ist, löst den entstandenen weissen Niederschlag, ohne ihn abfiltrirt zu haben, in Salzsäure, erhitzt zum beginnenden Sieden, fügt Ammon im Ueberschusse hinzu, erhält 10 bis 15 Minuten am Sieden, lässt den nun krystallinisch gewordenen, d. h. in phosphorsaures Ammon-Manganoxydul übergegangenen Niederschlag noch eine Stunde in der Flüssigkeit, welche man fast auf dem Siedepunkte erhält, filtrirt ab, wäscht — nach Gibbs — mit siedendem Wasser aus, glüht und wägt das erhaltene pyrophosphorsaure Manganoxydul. —

Nach meinen Erfahrungen filtrirt man am besten auf einem Saugfilter ab, damit man den Zweck des Auswaschens mit relativ wenig Wasser erreichen kann, auch wendet man zum Auswaschen besser kaltes als siedendes Wasser an, denn die Angabe von Gibbs, der Niederschlag sei in siedendem Wasser unlöslich, fand ich nicht bestätigt***). — Auch erhält

*) Pogg. Annal. 110. 125.

**) Sillim. americ. Journ. [II] 44. p. 216. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 101.

***) Nach meinen Bestimmungen löst sich 1 Thl. $2\,MnO, NH_4O, PO_5 + 2$ aq. in 32092 Thln. kalten, in 20122 Thln. siedenden und in 17755 Thln. Salmiak enthaltenden Wassers (1 : 70). Das Doppelsalz stellt perlglänzende blassrosenrothe Schuppen dar, auf dem Filter wird es mitunter etwas röthlich; wird es dabei tief dunkelroth, so ist nicht die ganze Menge in die Ammonverbindung übergegangen. In dem Falle muss

man nur dann genaue Resultate, wenn man Filtrat und Waschwasser zur Trockne verdampft, den Rückstand in Salzsäure und Wasser löst, zum Sieden erhitzt, Ammon zusetzt etc., d. h. wenn man obige Procedur nochmals vornimmt und hierdurch das anfangs gelöst gebliebene Restchen Mangan — gewöhnlich 2 bis 4 Milligramme — noch nachträglich fällt und bestimmt.

4. *Maassanalytische Bestimmungen des Manganoxyduls.*

a. Bestimmung durch Reduction von Ferridcyankalium, nach E. Lenssen*).

Die Methode beruht darauf, dass aus einer Manganoxydullösung, welche so viel Eisenoxyd enthält, dass auf 1 Aeq. MnO 1 Aeq. Fe_2O_3 kommt, bei Einwirkung überschüssiger alkalischer Ferridcyankaliumlösung in der Siedhitze alles Mangan als Hyperoxyd gefällt wird, während eine entsprechende Menge Ferrocyankalium entsteht. Indem man letzteres bestimmt, erfährt man die Menge des Mangans nach dem Schema $Cy_6Fe_2, 3K + 2KO + MnO, SO_3 = 2(Cy_3Fe, 2K) + KO, SO_3 + MnO_2$. 2 Aeq. entstandenes Ferrocyankalium entsprechen somit 1 Aeq. Mangan. Die Methode setzt selbstverständlich die Abwesenheit anderer reducirender Substanzen voraus, sowie auch, dass alles Mangan als Chlorür oder Oxydul und nicht in höherer Chlor- oder Sauerstoffstufe zugegen sei. Enthält die Lösung kein Eisenoxyd, so ist der Manganniederschlag eine Verbindung von viel Hyperoxyd mit wenig Oxydul in nicht völlig gleichbleibenden Verhältnissen.

Man versetzt bei der Ausführung die saure Manganoxydullösung mit so viel Eisenchlorid, dass man sicher sein kann, auf 1 Aeq. MnO mindestens 1 Aeq. Fe_2O_3 in Lösung zu haben, und trägt die Mischung allmählich in eine siedende Ferridcyankaliumlösung, welche mit Kali- oder Natronhydrat zuvor stark alkalisch gemacht worden ist. Nach kurzem Kochen wird der in der tiefgelben Flüssigkeit befindliche braunschwarze Niederschlag körnig und nimmt ein geringeres Volumen ein. Man lässt vollständig erkalten, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und titrirt das Ferrocyankalium mit übermangansaurem Kali nach §. 147. II. g. Filtrirt man heiss, so werden die Resultate zu hoch, weil das Filter alsdann reducirend wirkt. — Abkürzen lässt sich die Methode dadurch, dass man nach dem Kochen die Lösung sammt dem Niederschlage in einen Messkolben spült, nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke auffüllt, schüttelt und absitzen

man den Niederschlag in Salzsäure lösen und das ganze Fällungsverfahren nach Zusatz weiteren phosphorsauren Natrons wiederholen. — Das beim Glühen des phosphorsauren Ammon-Manganoxyduls bleibende pyrophosphorsaure Manganoxydul ($2MnO, PO_5$) ist weiss.

*) Journ. f. prakt. Chem. 80. 408.

lässt. Man filtrirt durch ein trockenes Filter, misst mit der Pipette ein bestimmtes Volumen ab, bestimmt in diesem das Ferrocyankalium und berechnet den Theil aufs Ganze. Dass bei dieser Abkürzung in Folge des nicht berücksichtigten Volums des Niederschlages die Resultate um ein Geringes zu hoch ausfallen müssen, versteht sich leicht. — Die Resultate, welche Lenssen als Belege anführt, sind sehr befriedigend. — Ich habe diese Methode wiederholt geprüft und bemerke dazu Folgendes:

a. Kocht man Ferridcyankaliumlösung mit reinem Kalihydrat eine Zeit lang, so bildet sich stets eine kleine Menge Ferrocyankalium. — b. Das Kalihydrat muss ganz frei sein von organischen Substanzen, und ist daher, wenn man dessen nicht sicher ist, vor der Anwendung in einer Silberschale zu schmelzen, sonst steigert sich die in a. erwähnte Fehlerquelle natürlich sehr bedeutend. — c. Das vollständige Auswaschen des voluminösen Niederschlages ist so schwierig und zeitraubend, dass dadurch die Methode umständlicher wird als eine Gewichtsanalyse. — d. Die abgekürzte Methode dagegen kann in geeigneten Fällen, namentlich wenn es sich um grössere Reihen von Manganbestimmungen handelt, wobei die Manganmengen nicht zu gering und der höchste Grad von Genauigkeit nicht erforderlich ist, gute Dienste leisten. — In meinem Laboratorium wurde bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von Eisenoxydsalz erhalten 97,9, — 100,12, — 98,21, — 98,99 und 100,4 statt 100, — bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Eisenoxydsalz steigert sich die Ungenauigkeit *).

b. Bestimmung durch Fällung des Mangans mittelst übermangansauren Kalis, nach A. Guyard **).

Die Methode beruht auf folgender Reaction: Wirkt eine Lösung von übermangansaurem Kali bei 80° C. auf eine verdünnte neutrale oder ganz schwach saure Lösung von Manganoxydul, so fällt alles Mangan, d. h. das in der Lösung enthalten gewesene wie das des Fällungsmittels, als $3\,MnO, Mn_2O_7 + 5\,HO$ oder (getheilt durch 5) als MnO_2, HO nieder. Das Ende der Reaction wird an der Rosa-Färbung der Flüssigkeit erkannt. — Kennt man den Wirkungswerth der Lösung des übermangansauren Kalis (durch Stellung auf eine bekannte Menge Mangan- oder Eisenoxydul), so lässt das zur Ausfällung der unbekannten Manganmenge gebrauchte Volum diese berechnen. —

Man löst 1 bis 2 Grm. der auf Mangangehalt zu prüfenden Substanz in Königswasser, kocht einige Zeit, um alles Mangan in Chlorür überzuführen, neutralisirt fast durch ein Alkali, verdünnt mit viel siedendem Wasser (1 bis 2 Liter), bringt auf 80° C. und erhält auf dieser Temperatur, während man von der titrirten Lösung des übermangansauren Kalis allmählich zusetzt. Es entsteht sofort ein flockiger Niederschlag

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 209.

**) Chem. News 1863 p. 292. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 373.

von brauner Farbe. Man lässt demselben dann und wann Zeit sich abzusetzen und beendigt die Operation, sobald die Flüssigkeit eine deutlich rothe Färbung zeigt.

Die kritische Prüfung der Methode, welche in meinem Laboratorium von R. Habich*) vorgenommen wurde, ergab folgende Resultate: a. In neutralen Lösungen sind die Ergebnisse genau; — b. eine sehr geringe Menge freier Schwefelsäure steigert den Verbrauch an Chamäleonlösung merklich, die Resultate werden dann weniger genau, bleiben aber für technische Zwecke noch brauchbar; — c. bei etwas mehr freier Schwefelsäure tritt die der Bestimmung zu Grunde liegende Reaction nicht mehr ein; — d. von freier Salzsäure gilt das in Betreff der freien Schwefelsäure Gesagte in erhöhtem Maasse (ihre nachtheilige Wirkung lässt sich aber nach Winkler**) durch Zusatz von fein zertheiltem Quecksilberoxyd beseitigen); — e. bei Anwesenheit von Eisenoxyd oder Chromoxyd ist die Methode unbrauchbar; — f. die Anwesenheit von Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd, Thonerde oder Kalk beeinträchtigt — wenn den sonstigen Bedingungen Genüge geleistet ist — die Genauigkeit der Bestimmung nicht.

c. Bestimmung durch Ermittelung der Chlormenge, welche die höheren Oxyde des Mangans beim Kochen mit Salzsäure entwickeln.

Die hierzu dienlichen Methoden sind im speciellen Theile unter der Ueberschrift Braunsteinanalyse im Zusammenhange beschrieben.

§. 110.

3. Nickeloxydul.

a. Auflösung.

Viele Nickeloxydulsalze sind in Wasser auflöslich. Die in Wasser unlöslichen, sowie das reine Oxydul in seiner gewöhnlichen Modification, werden von Salzsäure ohne Ausnahme aufgenommen. Die von Genth entdeckte, in Octaëdern krystallisirende Modification des Nickeloxyduls löst sich nicht in Säuren, wird aber von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali aufgenommen. Das metallische Nickel löst sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas langsam auf. Salpetersäure löst dasselbe mit Leichtigkeit. — Schwefelnickel wird von Salzsäure wenig, von Königswasser leicht gelöst. — Nickeloxyd (Nickelhyperoxyd) löst sich in Salzsäure beim Erwärmen unter Chlorentwickelung zu Chlorür.

b. Bestimmung.

Das Nickel wird nach §. 79 entweder als *Oxydul* oder als *Metall*, zuweilen auch als *wasserfreies schwefelsaures Oxydul* gewogen. Man

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 474. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 423.

bringt es in erstere Formen gewöhnlich durch Fällung als Oxydulhydrat, welcher zuweilen eine Präcipitation als Schwefelnickel vorhergeht, oder durch Glühen. — Auch auf maassanalytischem Wege lässt sich das Nickel bestimmen.

Man kann verwandeln in

1. Nickeloxydul:

a. *Durch Fällung als Nickeloxydulhydrat*:

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, — alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Schwefelnickel*:

Alle Nickelverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Glühen*:

Die Salze des Nickels mit leicht flüchtigen oder in der Hitze zersetzbaren Sauerstoffsäuren (CO_2, NO_5).

2. Metallisches Nickel:

*Nickel*oxydul (und somit alle in 1. a., b. und c. genannten Nickelverbindungen) sowie die Verbindungen des Nickels mit Chlor, Brom und Jod.

3. Schwefelsaures Nickeloxydul:

Die Salze des Nickeloxyduls, deren Säuren beim Erhitzen und Abdampfen mit Schwefelsäure vollständig ausgetrieben werden.

Die Methoden, durch blosses Glühen Nickeloxydul, oder durch Glühen reiner Nickelverbindungen im Wasserstoffstrom metallisches Nickel darzustellen, sind sehr genau, aber nur in manchen Fällen anwendbar. Die Methode 1. a. wird am häufigsten angewendet, zuweilen in Verbindung mit 2. — Bei Gegenwart von Zucker oder anderen nicht flüchtigen organischen Substanzen ist sie unzulässig, daher man solche entweder vor der Fällung durch Glühen zerstören, oder aber die Methode 1. b. wählen muss, welche ausserdem fast nur bei Scheidungen in Anwendung kommt. — Die Ueberführung von Nickelverbindungen in schwefelsaures Nickeloxydul führt rasch zum Ziel, liefert aber nur bei grosser Vorsicht ganz zuverlässige Resultate. — Die Verbindungen des Nickeloxyduls mit Chrom-, Phosphor-, Bor- und Kieselsäure werden nach den bei den betreffenden Säuren anzugebenden Methoden analysirt. — Die maassanalytischen Methoden gewähren nur selten Vortheile und lassen auch in Betreff der Einfachheit und Genauigkeit viel zu wünschen übrig.

1. *Bestimmung als Nickeloxydul.*

a. Durch Fällung als Nickeloxydulhydrat.

Man versetzt die Lösung mit reiner Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss, erhitzt eine Zeit lang bis nahe zum Sieden, decantirt, er-

hitzt mit neuem Wasser zum Sieden, decantirt abermals, wiederholt dies noch zwei Mal, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht stark, aber so, dass reducirende Gase nicht auf das Nickeloxydul wirken können (§. 53). Die Fällung wird am besten in einer Platinschale, — bei Ermangelung einer hinlänglich geräumigen oder bei Anwesenheit von Königswasser, in einer Porzellanschale, nicht aber in Glasgefässen vorgenommen. Gegenwart von Ammonsalzen oder von freiem Ammon beeinträchtigt die Fällung nicht. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 79. Die Methode gibt bei behutsamer Ausführung ganz genaue Resultate. Man achte sorgfältig darauf, dass das Auswaschen vollständig sei, und prüfe das gewogene Oxydul, ob es nicht alkalisch reagirt und ob es sich in Salzsäure klar löst.

b. Durch Fällung als Schwefelnickel.

Die Ausführung dieser Bestimmungsweise erfordert die grösste Aufmerksamkeit. Man verfährt am besten nach einer der drei folgenden Methoden*).

α. Zu der in einer nicht zu grossen Kochflasche befindlichen kalten, mässig verdünnten Lösung setzt man, wenn nöthig, Ammon bis zur Neutralität (die Reaction sei eher ein wenig sauer als alkalisch), fügt Chlorammonium hinzu, wenn solches oder ein anderes dem Salmiak gleichwirkendes Ammonsalz, etwa essigsaures Ammon, noch nicht in genügender Menge vorhanden, dann vorsichtig und unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses farbloses oder hellgelbes, mit Schwefelwasserstoff gut gesättigtes Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Mischen füllt man die Kochflasche mit etwas Wasser bis in den Hals an, verstopft sie und lässt etwa 24 Stunden lang ohne Erwärmen oder doch nur in mässiger Wärme stehen. Der Niederschlag hat sich alsdann klar abgesetzt und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint farblos oder schwach gelblich. Man decantirt, filtrirt und wäscht aus, genau nach der bei Schwefelmangan (§. 109 1. c.) angegebenen Methode. (Filtrat und Waschwasser müssen farblos oder schwach gelblich sein.) Man trocknet alsdann den Niederschlag im Trichter und schüttet ihn, so vollständig wie möglich, in ein Becherglas. Das Filter äschert man in der Platindrahtspirale oder auf einem Tiegeldeckel ein und bringt die Asche zu dem getrockneten Niederschlage. Man übergiesst denselben nunmehr mit concentrirtem Königswasser, digerirt in gelinder Wärme, bis alles Schwefelnickel gelöst ist und der ungelöst bleibende Schwefel rein gelb erscheint, verdampft unter Zusatz von Salzsäure, um die Salpetersäure möglichst zu entfernen,

*) In Betreff einer weiteren Fällungsmethode (mit unterschwefligsaurem Natron) s. S. 170.

verdünnt, filtrirt und fällt die Lösung nach a. — Eigenschaften des Niederschlages §. 79. Bei sorgfältigem Verfahren fallen die Resultate genau aus. Enthält die Lösung beim Fällen freies Ammon oder kein Ammonsalz, so ist die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit immer mehr oder weniger bräunlich gefärbt und enthält Schwefelnickel (§. 79 e.), was alsdann durch Ansäuern mit Essigsäure und Kochen daraus gefällt werden muss. — Wäscht man den Niederschlag nicht nach Angabe aus, so geht sehr leicht etwas Nickel in das Waschwasser über. — Würde man den Niederschlag sammt dem Filter mit Königswasser behandeln, so liesse sich aus der erhaltenen Lösung (weil sie organische Substanzen enthielte) das Nickel nicht vollständig durch Kali oder Natron fällen.

β. Man versetzt die etwas angesäuerte Nickellösung mit doppelt-kohlensaurem Ammon, so dass die freie Säure gebunden wird, die Lösung etwas überschüssiges doppelt-kohlensaures Ammon und freie Kohlensäure enthält, und leitet Schwefelwasserstoffgas ein. Sobald das Nickel ausgefällt ist, was sehr leicht geschieht, filtrirt man ab und behandelt den Niederschlag wie in *α.*

γ. Man versetzt die Nickellösung mit Ammon bis zur alkalischen *Reaction*, mit relativ viel essigsaurem Natron oder essigsaurem Ammon, mit Schwefelammonium bis zum starken Vorwalten, dann mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und erhitzt zum Kochen. Der so erhaltene Niederschlag setzt sich gut ab und wird wie in *α.* behandelt. Das Filtrat prüft man nach Neutralisation durch Ammon mit Schwefelammonium. Tritt Schwarzfärbung ein, so säuert man mit Essigsäure an und erhitzt, um auch den letzten Rest Nickel als Schwefelnickel zu fällen.

Das Schwefelnickel nach dem Glühen im Wasserstoffstrom unter Zusatz von Schwefelpulver zu wägen, ist nicht räthlich (s. S. 170).

c. Durch Glühen.

Man verfährt wie bei Mangan §. 109. 1. e.

2. *Bestimmung als metallisches Nickel.*

Man glüht das zu reducirende Nickeloxydul, Chlornickel od. dergl. in einem hohen und schmalen Porzellantiegel im langsamen Strom reinen Wasserstoffgases (vergl. 108. 2), anfangs gelinde, allmählich stärker bis zu constantem Gewichte. Eigenschaften des Rückstandes §. 79. c. Bleibt beim Lösen des metallischen Nickels in Salpetersäure Kieselsäure zurück, so ist dieselbe in Abzug zu bringen.

3. *Bestimmung als schwefelsaures Nickeloxydul.*

Man verdampft die von sonstigen nichtflüchtigen Salzen freie Nickellösung mit einer etwas überschüssigen Menge reiner Schwefelsäure am besten in einer Platinschale zur Trockne und erhitzt 15 bis 20 Minuten

lang so mässig, dass zwar das überschüssige Schwefelsäurehydrat entweicht, das gelbe schwefelsaure Nickeloxydul aber an den Rändern sich noch nicht schwärzt. Da es nicht leicht ist, den richtigen Punkt mit voller Zuverlässigkeit zu treffen, so leidet die Methode und somit auch die von Gibbs empfohlene Bestimmungsmethode des Nickels, welche darin besteht, dass man das Schwefelnickel in Salpetersäure löst und die Lösung mit Schwefelsäure verdampft, an einer gewissen Unsicherheit. Eigenschaften des schwefelsauren Nickeloxyduls §. 79. d.

4. *Bestimmung des Nickels durch Maassanalyse.*

Entsprechend dem oben über die maassanalytische Bestimmung des Nickels Gesagten führe ich hier nur die in Vorschlag gekommenen Methoden unter Hinweisung auf die Quellen nach ihren Grundlagen auf.

Künzel*) fällt mit Schwefelnatrium und erkennt dessen beginnendes Vorwalten mittelst Nitroprussidnatriums oder einer ammoniakalischen Silberlösung, — Wicke**) und Fleischer***) fällen durch Kochen mit unterchlorigsaurem Natron und Natronlauge als Oxyd und bestimmen dessen Menge aus seiner Oxydationswirkung und zwar ersterer auf arsenige Säure, letzterer auf Eisenoxydul, Fr. Mohr†) auf Jodkalium. Gibbs††) fällt mit Oxalsäure unter Zusatz von Weingeist und bestimmt im Niederschlage die Oxalsäure mit Chamäleonlösung.

§. 111.

4. Kobaltoxydul.

a. Auflösung.

Das Kobaltoxydul und seine Verbindungen, sowie das metallische Kobalt, verhalten sich zu Lösungsmitteln wie die entsprechenden Nickelverbindungen. Das von Schwarzenberg in mikroskopischen Octaëdern erhaltene Kobaltoxyduloxyd löst sich nicht in kochender Salzsäure, Salpetersäure und in Königswasser, wohl aber in concentrirter Schwefelsäure und in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali.

b. Bestimmung.

Das Kobalt bestimmt man nach §. 80 als *metallisches Kobalt* oder als *schwefelsaures Kobaltoxydul*; diesen Bestimmungen gehen meist Fällungen als Kobaltoxydulhydrat, als Schwefelkobalt oder als salpetrigsaures

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 373. — **) Daselbst 4. 424. — ***) Daselbst 10. 219.
†) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl. S. 303.
††) Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 259.

Kobaltoxydkali voraus. Auch auf maassanalytischem Wege lässt sich das Kobalt bestimmen.

Man kann verwandeln:

1. In metallisches Kobalt:

a. *Durch directe Reduction*:

Alle Kobaltsalze, welche durch Wasserstoffgas unmittelbar reducirt werden können (Chlorkobalt, salpetersaures, kohlensaures Kobaltoxydul etc.).

b. *Durch Fällung als Oxydulhydrat*:

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, — alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

c. *Durch Fällung als Schwefelkobalt*:

Alle Kobaltverbindungen ohne Ausnahme.

d. *Durch Fällung als salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali*:

Alle Kobaltverbindungen, welche sich in Wasser oder in verdünnter Essigsäure lösen.

2. Schwefelsaures Kobaltoxydul:

a. *Durch blosses Abdampfen und Glühen*:

Die Sauerstoffverbindungen des Kobalts und alle Kobaltsalze, deren Säuren beim Abdampfen und Glühen mit Schwefelsäure vollständig ausgetrieben werden.

b. *Durch Fällung als Schwefelkobalt*:

Alle Kobaltverbindungen ohne Ausnahme.

Die Methode 1. a. ist, wenn anwendbar, allen anderen vorzuziehen, sie liefert auf rasche Weise genaue Resultate, — die Methode 1. b. liefert bessere Resultate, als man längere Zeit hindurch glaubte, — die directe Ueberführung dazu geeigneter Kobaltverbindungen in schwefelsaures Kobaltoxydul ist auch ganz empfehlenswerth. Die Fällungen als Schwefelkobalt und als salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali kommen fast nur bei Trennungen zur Anwendung. — Die maassanalytischen Bestimmungsweisen eignen sich mehr für technische als wissenschaftliche Zwecke.

1. *Bestimmung als metallisches Kobalt.*

a. Durch directe Reduction.

Man verdampft die Auflösung des Chlorkobalts oder salpetersauren Kobaltoxyduls (welche frei von Schwefelsäure und von Alkali sein muss) in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne, bedeckt den Tiegel mit einem Deckel, welcher in der Mitte eine kleine Oeffnung hat, leitet durch

diese einen mässigen Strom trocknen, reinen Wasserstoffgases und erhitzt alsdann den Tiegel anfangs sehr gelinde, allmählich stärker, zuletzt zum heftigen Glühen. Hält man die Reduction für beendigt, so lässt man im Wasserstoffstrome erkalten, wägt, glüht auf dieselbe Art nochmals und beendigt den Versuch erst dann, wenn die zwei letzten Wägungen übereinstimmen. — Resultate genau. Eigenschaften des Kobalts §. 80.

In Betreff des anzuwendenden Apparates vergleiche §. 108. 2.

b. Durch Fällung als Oxydhydrat.

Man erhitzt die zu fällende Lösung des Kobaltoxydulsalzes, welche man durch Abdampfen von einem etwa vorhandenen grösseren Ueberschuss von freier Säure befreit hat, am besten in einer Platinschale, auch wohl in einer Porzellanschale, nicht aber in einem Glasgefässe, bis fast zum Sieden, fügt reine Kalilauge in geringem Ueberschuss hinzu und setzt das Erhitzen fort, bis der Niederschlag braunschwarz geworden. Man giesst dann die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht den Niederschlag wiederholt mit siedendem Wasser unter Decantiren aus, bringt ihn endlich aufs Filter und setzt das Auswaschen mit siedendem Wasser fort, bis im Waschwasser keine Spur einer gelösten Substanz mehr nachweisbar ist. Man trocknet, glüht in einem steilen Porzellantiegel (§. 52), bis das Filter vollständig verbrannt ist, reducirt alsdann im Wasserstoffstrom (s. a.), wäscht das metallische Kobalt mit siedendem Wasser mehrmals aus, trocknet, glüht nochmals im Wasserstoffstrom und wägt. — Die Vorsicht erfordert, dass man das gewogene Kobalt in Salpetersäure löst. Bleibt Kieselsäure zurück, so ist dieselbe zu bestimmen und in Abzug zu bringen. Die Lösung versetzt man mit Salmiak und kohlensaurem Ammon, entstände dabei ein kleiner Niederschlag (Thonerde, vielleicht Spur Eisenoxyd), so wäre derselbe ebenfalls zu bestimmen und in Abzug zu bringen. — Die so zu erhaltenden Resultate sind ganz befriedigend, weil die Spur des beim Kobalt zurückbleibenden Alkalis bei richtiger Arbeit verschwindend klein ist, vergl. §. 80. a.

c. Durch Fällung als Schwefelkobalt.

Man versetzt die in einer nicht zu grossen Kochflasche befindliche Lösung mit Salmiak, fügt Ammon hinzu bis eben zum Vorwalten, vermischt mit Schwefelammonium, so lange ein Niederschlag entsteht, füllt die Kochflasche mit Wasser bis in den Hals, verstopft sie und lässt 12 bis 24 Stunden lang an einem warmen Orte absitzen. Man decantirt, filtrirt und wäscht aus genau nach der bei Schwefelmangan (§. 109. 2.) angegebenen Weise. Schliesslich trocknet man den Niederschlag und verfährt nach der bei Schwefelnickel (§. 110 b. α.) angegebenen Weise, um das Kobalt wieder in Auflösung zu bekommen. — In der erhaltenen Lösung

bestimmt man alsdann das Kobalt nach b. — Die Fällung mit Schwefelammonium schliesst keine Fehlerquelle ein. — Eigenschaften des Schwefelkobalts §. 80.

Das Schwefelkobalt nach dem Glühen im Wasserstoffstrom zu wägen, ist unthunlich, da der Rückstand ein unconstantes Gemenge verschiedener Schwefelungsstufen ist (H. Rose).

Ausser nach der beschriebenen Art lässt sich das Kobalt auch nach den anderen Methoden als Schwefelmetall fällen, welche bei dem Nickel besprochen worden sind. Die vollständige Ausfällung gelingt beim Kobalt weit leichter als beim Nickel.

d. Durch Fällung als salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali.

Man versetzt die ziemlich concentrirte Lösung des Kobaltsalzes mit Kalilauge im Ueberschuss, dann mit Essigsäure, bis sich der erstentstandene Niederschlag eben wieder gelöst hat, fügt eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali, die man mit Essigsäure schwach angesäuert hat, hinzu und lässt 24 Stunden in gelinder Wärme stehen. Man filtrirt jetzt ab, wäscht den Niederschlag mit einer wässerigen Lösung von 1 Thl. essigsaurem Kali in 9 Thln. Wasser, der man etwas salpetrigsaures Kali zugesetzt hat, bis alle fremden Substanzen entfernt sind, trocknet den Niederschlag, erhitzt ihn sammt der Filterasche mit Salzsäure bis zur Lösung, filtrirt und bestimmt im Filtrate das Kobalt nach 1. b. Diese, von H. Rose herrührende, von Fr. Gauhe verbesserte, Modification des ursprünglich von A. Stromeyer*) angegebenen Verfahrens liefert am sichersten gute Resultate (Gauhe**). Eigenschaften des salpetrigsauren Kobaltoxyd-Kalis §. 80 e.

2. *Bestimmung als schwefelsaures Kobaltoxydul.*

a. Durch directe Ueberführung.

Enthält eine Lösung schwefelsaures Kobaltoxydul, so verdampft man dieselbe geradezu, enthält sie eine flüchtige Säure, nach Zusatz einer geeigneten Menge Schwefelsäure (dieselbe sei im Ueberschuss, aber nur in geringem). Das Abdampfen geschieht entweder von vorn herein, oder wenigstens gegen Ende in einer Platinschale oder einem Platintiegel. Man erhitzt zuletzt vorsichtig bei allmählich gesteigerter Temperatur, die man gegen Ende bis eben zum dunklen Rothglühen verstärkt und 15 Minuten lang erhält. Die Ränder dürfen hierbei nicht schwarz werden. Wäre dies durch zu starkes Glühen erfolgt, so muss der Rückstand mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, dann

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.

**) Zeitschrift f. anal. Chem. 4. 60.

getrocknet und aufs Neue, aber mit grösserer Vorsicht, geglüht werden. Eigenschaften des Rückstandes §. 80. Resultate bei guter Arbeit ganz befriedigend *).

b. Durch vorhergehende Fällung als Schwefelkobalt.

Man fällt das Kobalt als Schwefelkobalt nach 1. c., löst es wie dort angegeben, verdampft die Lösung mit etwas überschüssiger Schwefelsäure in einer Porzellanschale zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf, bringt die Lösung nun in eine gewogene Platinschale und verfährt nach 2. a.

3. *Maassanalytische Bestimmungsweisen des Kobalts.*

1. Methode von Cl. Winkler**).

Princip: Versetzt man eine Auflösung von Kobaltchlorür in Wasser mit feinzertheiltem aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd (§. 60. 4), so wird jenes nicht zersetzt und somit kein Kobaltoxydulhydrat gefällt, fügt man jetzt aber eine Lösung von übermangansaurem Kali zu, so fallen Manganhyperoxydhydrat und Kobaltoxydhydrat nieder ($6\,CoCl + 5\,HgO + 11\,HO + KO, Mn_2O_7 = 3\,(Co_2O_3, 3\,HO) + 2\,(MnO_2, HO) + 5\,HgCl + KCl$). Da aber die Formel den Vorgang nicht ganz genau ausdrückt, sondern stets mit dem Kobaltoxydhydrat eine gewisse proportionale Menge Kobaltoxydulhydrat (oder vielleicht eine Zwischenstufe zwischen Co_2O_3 und CoO) niederfällt, so kann man das Kobalt nicht aus dem auf Eisenoxydul oder Oxalsäure festgestellten Wirkungswerthe der Lösung des übermangansauren Kalis (§. 112. 2) berechnen, sondern man muss deren Wirkungswerth für Kobalt mit einer Kobaltchlorürlösung von bekanntem Gehalte bestimmen.

Ausführung. Man löst etwa 0,1 bis 0,2 Grm. reines metallisches Kobalt***) in warmer Salzsäure, verdünnt in einem Stöpselglase von etwa 300 CC. Inhalt auf etwa 200 CC., fügt aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd im Ueberschuss zu und setzt dann zu der kalten Flüssigkeit aus der Bürette eine Auflösung von übermangansaurem Kali (5 bis 6 Grm. reines krystallisirtes Salz im Liter enthaltend) in kleinen Portionen und unter stetem Umschütteln, bis eine bleibende Röthung der Flüssigkeit ein-

*) Vergl. Gauhe, Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 55.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 265. — 3. 420. — 7. 48.

***) Nach Winkler stellt man reines metallisches Kobalt am besten auf folgende Weise dar. In einen grossen Platintiegel mit durchbohrtem Deckel und Gaszuführungsrohr setzt man einen glatten Porzellantiegel, der zum dritten Theil mit öfters umkrystallisirtem, nickelfreiem Purpureokobaltchlorid gefüllt ist, glüht im Strom reinen Wasserstoffs erst gelinde, dann — nach Verdampfung des meisten Chlorammoniums — stärker, zuletzt zum heftigsten Glühen, bis keine Spur von Chlorwasserstoff mehr entweicht und lässt im Wasserstoffstrom erkalten.

getreten, in welcher der braune Niederschlag suspendirt ist. Die Farbe der Flüssigkeit lässt sich anfangs nur schwierig, gegen Ende aber leicht erkennen, weil das Absetzen des Niederschlages um so besser erfolgt, je mehr man sich dem Ende der Reaction nähert. Zusatz von etwas weiterem Quecksilberoxyd begünstigt die Klärung. Durch ein allmähliches Verbleichen der Farbe, welches nach längerem Stehen stets eintritt, lasse man sich nicht beirren. Die verbrauchten CC. der Lösung des übermangansauren Kalis entsprechen dem abgewogenen Kobalt. — Bei der Anwendung derselben zur Bestimmung unbekannter Kobaltmengen verfährt man nun ganz in derselben Weise und bemüht sich dabei möglichst ähnliche Bedingungen in Betreff der Kobaltmenge, des Quecksilberoxyd-Zusatzes und der Verdünnung herzustellen.

Enthält die Kobaltlösung Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Sauerstoffsäuren des Stickstoffs oder Chlors oder organische Säuren, so ist die Methode, so wie dieselbe beschrieben wurde, unanwendbar, ein Gehalt an Eisenchlorid dagegen schadet nicht, weil das Quecksilberoxyd daraus sofort alles Eisen als Oxydhydrat ausscheidet.

Den nachtheiligen Einfluss der Schwefelsäure kann man jederzeit *durch in* geringem Ueberschuss zugesetztes Chlorbaryum beseitigen, mässige Mengen von Phosphorsäure oder Arsensäure aber dadurch, dass man der Lösung eine genügende Menge Eisenchlorid und dann erst Quecksilberoxyd zusetzt. Sorgt man, dass auf 1 Thl. Arsensäure oder Phosphorsäure etwa 1 Theil Eisenoxyd kommt, so werden die Säuren in Form basischer Salze vollkommen abgeschieden. Man braucht weder diese noch etwa erzeugten schwefelsauren Baryt abzufiltriren, sondern kann die Titration ohne Weiteres vornehmen.

Mangangehalt der Chlorkobaltlösung macht das Verfahren unanwendbar. Kleinere Mengen Nickel schaden nicht wesentlich, wohl aber grössere, vergl. §. 160 (Trennung von Kobalt und Nickel). Die Resultate entsprechen in Betreff der Genauigkeit nicht den höchsten Anforderungen, sind aber namentlich für technische Zwecke durchaus befriedigend.

2. In Betreff anderweitiger Methoden zu maassanalytischer Bestimmung des Kobalts verweise ich auf die bei Nickel angeführten. Alle dort erwähnten Methoden lassen sich auch bei Kobalt anwenden. Die Methode von Fleischer wird auch bei der Trennung des Kobalts vom Nickel (§. 160) besprochen werden.

§. 112.

5. Eisenoxydul.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Eisenoxyduls lösen sich in Wasser. Das reine Eisenoxydul, sowie seine in Wasser unlöslichen Verbindungen, wer-

den von Salzsäure fast ohne Ausnahme aufgenommen. Die Lösungen enthalten, wenn sie nicht bei völlig abgehaltener Luft und mit absolut luftfreien Lösungsmitteln bereitet werden, stets mehr oder weniger Chlorid. Handelt es sich darum, die Verbindungen in der Art aufzulösen, dass jede Oxydation des Oxyduls vermieden wird, so nimmt man die Auflösung in einem Kölbchen vor, durch welches man einen langsamen Strom von kohlensaurem Gase leitet, in dem man dann die Lösung auch erkalten lässt. — Manche in der Natur vorkommende Eisenoxydulverbindungen lassen sich so nicht lösen. Schmelzt man sie mit kohlensaurem Natron, so lösen sie sich zwar alsdann, aber das Eisenoxydul geht hierbei grossentheils in Oxyd über. Man erhitzt sie daher zweckmässig im höchst fein gepulverten Zustand mit einer Mischung von 3 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser in einer zugeschmolzenen starken Röhre von böhmischem Glas 2 Stunden lang auf etwa 210° C., oder man erwärmt sie — sofern es Silicate sind — mit einer Mischung von 2 Thln. Salzsäure und 1 Thl. starker Flusssäure in einer bedeckten Platinschale (A. Mitscherlich*). Man bedeckt hierbei zweckmässig das Wasserbad, auf welchem die Platinschale erhitzt wird, mit einem etwa 0,1 Meter hohen Ring von Gyps, legt auf denselben eine Gypsplatte mit seitlichem Ausschnitt und leitet während des Auflösens Kohlensäure durch diesen ein, so dass sich die Schale in einer Kohlensäureatmosphäre befindet**). — Das metallische Eisen löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoff zu Chlorür oder schwefelsaurem Oxydul, in warmer Salpetersäure zu salpetersaurem Oxyd, in Königswasser zu Chlorid.

b. Bestimmung.

Die Menge des Eisenoxyduls lässt sich bestimmen: 1) indem man dasselbe in Lösung bringt, in Oxyd überführt und dieses gewichts- oder maassanalytisch bestimmt, — 2) indem man das Eisenoxydul zunächst als Schwefeleisen fällt und dieses alsdann entweder als solches wägt oder in Oxyd überführt, — 3) durch directe maassanalytische Bestimmung, — 4) aus der Quantität des Goldes, welche es aus Goldchlorid zu reduciren vermag.

Die Methoden 1) und 2) sind natürlich nur anwendbar, wenn kein Eisenoxyd neben dem Oxydul zugegen ist, — die Methode 2) wird fast nur bei Scheidungen des Eisenoxyduls von anderen Basen gebraucht. — Sehr häufig anwendbar und bei Abwesenheit anderer reducirender Substanzen besonders empfehlenswerth sind die unter 3) begriffenen Methoden. Die Methode 4) soll im Anhange zu §. 112 und §. 113 kurz besprochen werden.

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 116.

**) Etwas complicirtere Apparate zur Erreichung dieses Zweckes haben Cooke (Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 98) und Wilbur und Whittlesey (daselbst 10. 98) beschrieben.

Da nun die Bestimmungen des Eisens als Oxyd auf gewichts- und maassanalytischem Wege in §. 113 zu beschreiben sein werden, und da auch das Verfahren, Eisenoxydul als Schwefeleisen zu fällen, mit dem beim Eisenoxyd (§. 113) anzugebenden völlig übereinkommt, so bleiben hier nur die Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd und die wichtigen unter 3) genannten Methoden zu besprechen.

1. Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd, beziehungsweise Chlorid.

a. In allen Fällen anwendbare Methoden.

Man erhitzt die zu oxydirende Eisenoxydullösung mit Salzsäure und trägt chlorsaures Kali in kleinen Portionen ein, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Erwärmen stark nach Chlor riecht. Derselbe Zweck lässt sich auch durch Einleiten von Chlorgas oder — bei kleinen Mengen — durch Zusatz von Chlorwasser, auch sehr gut durch Zusatz einer Auflösung von Brom in Salzsäure erreichen. — Muss die Lösung frei von überschüssigem Chlor oder Brom sein, so erhitzt man sie schliesslich, bis aller Chlor- beziehungsweise Bromgeruch verschwunden.

b. Methode, welche sich nur dann eignet, wenn das Eisen durch Ammon als Oxydhydrat gefällt werden soll.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Oxydullösung mit etwas Salzsäure, sofern sie nicht schon solche enthält, fügt etwas Salpetersäure hinzu und erwärmt längere Zeit bis zum anfangenden Kochen. Ob die Menge der Salpetersäure hinreichend war, erkennt man leicht an der Farbe der Lösung. Ein Ueberschuss von Salpetersäure bringt keinen Nachtheil, es ist jedoch der nachherigen Fällung halber unklug, eine allzugrosse Menge zuzusetzen. Bei concentrirten Lösungen entsteht beim Zusatz der Salpetersäure eine dunkelbraune, beim Erwärmen verschwindende Färbung. Es wird daran erinnert, dass diese der Auflösung von Stickoxyd in noch nicht zersetzter Eisenoxydulsalz-Lösung ihr Entstehen verdankt.

c. Methoden, welche sich nur dann eignen, wenn das Eisenoxyd maassanalytisch bestimmt werden soll.

Man trägt in die salzsaure Lösung kleine Mengen künstlich bereiteten, eisenfreien Manganhyperoxyds, bis sich die Lösung in Folge gebildeten Manganchlorids dunkelolivengrün färbt, und kocht, bis diese Färbung und der Geruch nach Chlor verschwunden sind (Fr. Mohr), oder man trägt krystallisirtes übermangansaures Kali fest oder in concentrirter Lösung ein, bis die Flüssigkeit durch Uebermangansäure roth geworden und kocht alsdann, bis die erwähnte Farbe und aller Chlorgeruch

verschwunden. Diese Methoden bieten den Vortheil, dass man vollständige Oxydation erreicht, ohne einen irgend bedeutenden Ueberschuss des Oxydationsmittels anzuwenden.

2. Bestimmung des Eisenoxyduls durch Maassanalyse.

a. Verfahren von Marguerite.

Das Princip desselben ist folgendes. Setzt man zur Lösung eines Eisenoxydulsalzes, welche überschüssige Säure enthält, übermangansaures Kali, so wird jenes oxydirt, dieses reducirt [$10\,FeO, SO_3 + 8\,HO, SO_3 + KO, Mn_2O_7 = 5\,(Fe_2O_3, 3\,SO_3) + KO, SO_3 + 2\,(MnO, SO_3) + 8\,HO$]. Hat man nun eine Auflösung von übermangansaurem Kali, von der man weiss, wie viel Eisen man mit 100 CC. aus dem Zustande des Oxyduls in den des Oxyds überzuführen vermag, so kann man damit ein unbekanntes Quantum Eisen leicht bestimmen; man bringt es nämlich zuerst als Oxydul in saure Lösung, oxydirt diese genau und bestimmt, wie viel Cubikcentimeter der Auflösung von übermangansaurem Kali man hierzu verbraucht hat.

Ich bemerke gleich hier, dass die Reaction nur dann vollkommen nach dem gegebenen Schema verläuft, wenn die freie Säure Schwefelsäure ist, während bei Anwesenheit von Salzsäure die Reaction Störungen erleidet (Löwenthal und Lenssen*), welche durch eine gewisse Art des Operirens zwar abgeschwächt, aber nie ganz beseitigt werden können, so dass man die bei Anwesenheit von Salzsäure zu erzielenden Resultate als weniger zuverlässig betrachten muss. Die Art, wie man bei salzsauren Lösungen wenigstens ziemlich gute Resultate erhält, beschreibe ich unter γ.

α. Darstellung und Titrirung der Lösung des übermangansauren Kalis.

Man löst 5 Grm. (annähernd gewogen) reines krystallisirtes übermangansaures Kali unter Erwärmen in reinem destillirtem Wasser auf, verdünnt mit weiterem Wasser, so dass man etwa 1 Liter Flüssigkeit erhält und hebt diese in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche auf. Einwirkung directen Sonnenlichts auf die Lösung ist zu vermeiden.

Obgleich sich der Gehalt einer so bereiteten Lösung, welche ich künftig der Kürze halber Chamäleonlösung nennen werde, bei sorgfältiger Aufbewahrung nicht verändert, so erfordert es doch die Vorsicht, dass man, da Einwirkung von organische Substanzen enthaltendem Staub etc. beim öfteren Oeffnen der Flasche nicht ganz zu vermeiden

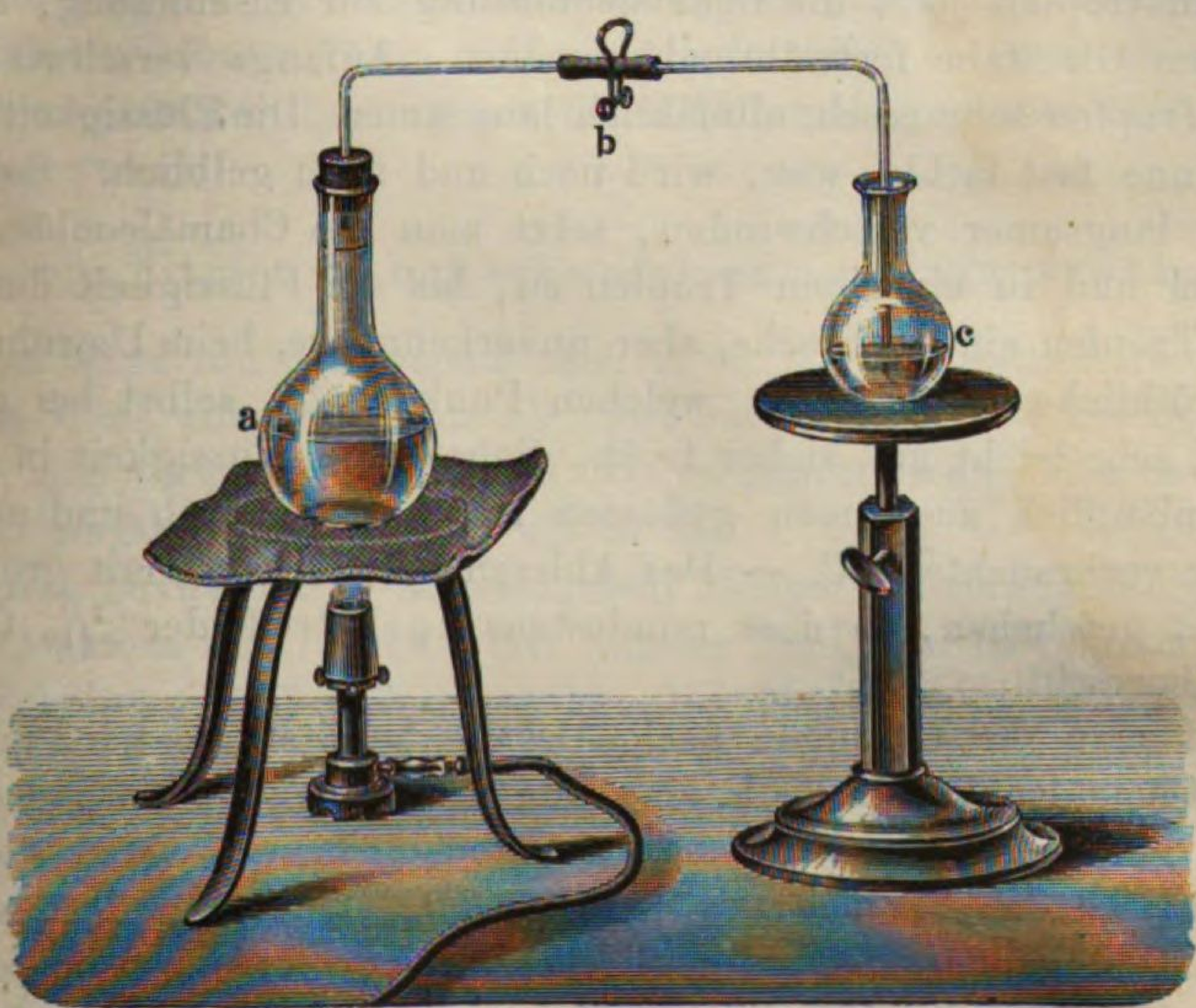
*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 329.

ist, jeder Versuchsreihe, welche der früheren erst nach mehrtägigem Zwischenraume folgt, eine neue Titrirung der Chamäleonlösung vorausgehen lässt.

aa. Titrirung auf metallisches Eisen.

Man wägt etwa 1 Grm. dünnen, mit Smirgelpapier blank geputzten, weichen Eisendraht (sogenannten Blumendraht) genau ab, bringt ihn in einen Messkolben von 250 CC. Inhalt, in welchem sich 100 CC. reine verdünnte Schwefelsäure (1 HO, SO_3 : 5 Thln. HO) befinden, bringt etwa 1 Grm. doppelt kohlensaures Natron hinzu, um durch die sich entwickelnde Kohlensäure die Luft aus dem Kolben auszutreiben und verschliesst alsdann den Kolben mit einem eine Gasentbindungsröhre enthaltenden Kautschukstopfen, wie es Fig. 80 zeigt. Man erhitzt jetzt den Kolbeninhalt anfangs gelinde, zuletzt zum gelinden Sieden, bis alles Eisen gelöst ist. Während dessen ist der Quetschhahn *b* offen; das

Fig. 80.



Wasserstoffgas tritt durch das Sperrwasser in *c* aus, dessen Menge nicht über 20 bis 30 CC. betragen soll. Gleichzeitig erhitzt man etwa 300 CC. destillirtes Wasser, um die darin enthaltene Luft auszutreiben, zum Sieden und lässt es dann erkalten. Sobald das Eisen ganz gelöst ist, entfernt man die Lampe und schliesst den Quetschhahn. Sobald einige Abkühlung eingetreten, öffnet man den Quetschhahn und lässt zunächst das in *c* bereits enthaltene Sperrwasser, sodann aber das ausgekochte Wasser,

welches man in *c* nachgiesst, nach *a* zurücksteigen, bis fast an die Marke. Nun ersetzt man den durchbohrten Kautschukstopfen durch einen nicht durchbohrten, lässt auf Zimmertemperatur erkalten, füllt mit Wasser genau bis zur Marke, schüttelt bis zu gleichmässiger Mischung und lässt ruhig stehen, damit sich der ungelöste Kohlenstoff, der sich meist in der Flüssigkeit findet, absetzt. Man nimmt jetzt 50 CC. der klaren, fast farblosen Lösung (enthaltend $^1/_5$ der abgewogenen Eisenmenge) mittelst einer Saugpipette heraus, bringt sie in ein etwa 400 CC. fassendes Becherglas und verdünnt mit Wasser, so dass die Gesammtmenge der Flüssigkeit etwa 200 CC. beträgt. Das dieselbe enthaltende Becherglas stellt man auf ein Blatt weisses Papier, besser noch auf einen auf weissem Papier stehenden Glasuntersatz.

Mittlerweile hat man die 30 CC. fassende, in $^1/_{10}$ CC. getheilte Gay-Lussac'sche oder Geissler'sche Bürette (§. 22. Fig. 23 und 24) bis an den Nullpunkt mit der nach Vorschrift bereiteten Chamäleonlösung gefüllt, von welcher man stets eine hinlängliche Quantität von vollkommen gleichmässiger Mischung und klarer Beschaffenheit vorräthig haben muss.

Man tröpfelt jetzt die Chamäleonlösung zur Eisenlösung, die man mit einem Glasstabe fortwährend umrührt. Anfangs verschwinden die rothen Tropfen sehr rasch, allmählich langsamer. Die Flüssigkeit, welche im Beginne fast farblos war, wird nach und nach gelblich. Sobald die Tropfen langsamer verschwinden, setzt man die Chamäleonlösung sehr behutsam und in einzelnen Tropfen zu, bis die Flüssigkeit durch den letzten Tropfen eine schwache, aber unverkennbare, beim Umrühren bleibende röthliche Farbe zeigt, welchen Punkt man, selbst bei geringer Uebung, sehr leicht und sicher trifft. Sobald die Flüssigkeit in der Bürette hinlänglich zusammen geflossen ist, liest man ab und notirt die Zahl der verbrauchten CC. — Das Ablesen (§. 22) muss mit grosser Genauigkeit geschehen, so dass mindestens in Betreff der $^1/_{10}$ CC. kein Zweifel herrscht.

Hat man die Lösungen nach Angabe bereitet, so wird man etwa 20 CC. Chamäleonlösung, d. h. eine zum bequemen Arbeiten und genauen Ablesen gut entsprechende Menge gebraucht haben. — Man wiederholt jetzt zunächst den Versuch mit weiteren 50 CC. der Eisenlösung. Verbraucht man zu denselben die gleiche Zahl von Kubikcentimetern oder eine um höchstens 0,1 CC. differirende, so kann man sich in der Regel beruhigen, ist dagegen die Differenz grösser, so mache man eine dritte Titrirung, und nehme schliesslich das Mittel der bei den genügend übereinstimmenden Versuchen gefundenen Anzahl von Kubikcentimetern. Man berechnet jetzt, welche Menge Eisen sich mit 100 CC. Chamäleonlösung aus Oxydul in Oxyd überführen lässt. Zu dem Ende dividirt man zunächst die abgewogene Eisenmenge mit 5 und multiplicirt alsdann, weil der weiche Eisendraht durchschnittlich 0,4 Proc. Kohlenstoff etc. enthält, den Quotienten mit 0,996, um die Menge des reinen Eisens zu erfahren,

welche 50 CC. der Lösung enthalten und welche durch die gefundene Menge der Chamäleonlösung oxydirt worden ist. — Gesetzt wir hätten 1,050 Grm. Eisendraht abgewogen und im Mittel 21,3 CC. Chamäleon gebraucht, so würde durch letztere das in $\frac{1,050}{5} = 0,210$ Grm. Eisendraht enthaltene reine Eisen, also $0,210 \times 0,996 = 0,20916$ Grm. aus dem Oxydul- in den Oxydzustand versetzt worden sein. Somit führt der Regel-de-tri-Ansatz

$$21,3 \text{ CC.} : 0,20916 \text{ Grm.} = 100 \text{ CC.} : x \text{ Grm.}$$
$$x = 0,98197 \text{ Grm.}$$

zu dem gewünschten Ziel, d. h. man erfährt durch ihn, dass 100 CC. der Chamäleonlösung 0,98197 Grm. reinem Eisen entsprechen. — Fehlt es in der Lösung an freier Säure, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an, wird trüb und setzt einen braunen Niederschlag (Manganhyperoxyd und Eisenoxyd) ab. Diese Erscheinungen können auch dann eintreten, wenn man die Chamäleonlösung zu rasch oder bei mangelnder Bewegung der Eisenlösung zusetzt. Es ist am besten, Versuche, bei denen sich solche Abnormitäten gezeigt haben, zu verwerfen. — Der Umstand, dass die durch den letzten Tropfen geröthete Lösung sich nach einiger Zeit wieder entfärbt, darf nicht befremden; es geschieht dies stets, denn eine verdünnte Lösung von freier Uebermangansäure hält sich nicht lange unzersetzt.

bb. Titrirung auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon.

Man wägt von dem genau nach §. 65. 4. dargestellten reinen Salze etwa 1,4 Grm. aufs Genaueste ab, löst sie in etwa 200 CC. destillirtem Wasser, dem man vorher etwa 20 CC. verdünnte Schwefelsäure zugefügt hat, und verfährt im Uebrigen wie in aa.

Durch Division der abgewogenen Menge des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons mit 7,0014 (statt welcher Zahl man bei minder genauen Untersuchungen einfach 7 setzen kann) erfährt man die Menge des darin enthaltenen Eisens. Der Wirkungswerth der Chamäleonlösung ergibt sich alsdann durch den Ansatz: die verbrauchte Chamäleonlösung verhält sich zu dem in dem Salze enthaltenen Eisen, wie 100 : x.

War das Salz unrein, enthielt es z. B. dem Eisenoxydul isomorphe Basen (Manganoxydul, Magnesia etc.), oder war es oxydhaltig oder feucht, so erhält man den Wirkungswerth der Chamäleonlösung zu hoch, weil man alsdann in der Salzmenge, deren Beziehung zur Chamäleonlösung festgestellt worden ist, einen höheren Eisenoxydul-, beziehungsweise Eisengehalt voraussetzt, als solcher in Wirklichkeit vorhanden ist.

cc. Titrirung auf Oxalsäure.

Die Grundlage dieses Verfahrens ist folgende: Tröpfelt man zu einer mit Schwefelsäure versetzten warmen Auflösung von Oxalsäure

Chamäleonlösung, so oxydirt die frei werdende Uebermangansäure die Oxalsäure sofort zu Kohlensäure ($5HO, C_2O_3$*) $+ 3HO, SO_3 + KO, Mn_2O_7 = 10 CO_2 + 2 MnO, SO_3 + KO, SO_3 + 8 HO$). Zur Oxydation von 1 Aeq. Oxalsäure (einbasisch gedacht) und 2 Aeq. Eisen (im Zustande des Oxyduls) sind somit gleiche Mengen Uebermangansäure erforderlich, und es entsprechen demnach in dieser ihrer Beziehung zu Uebermangansäure 63 Theile (1 Aeq.) krystallisirte Oxalsäure 56 Theilen (2 Aeq.) Eisen.

Da die Oxalsäurelösung unter der Einwirkung des Lichtes sich verändert, d. h. an Oxalsäuregehalt abnimmt, so ist es am räthlichsten, zur Titrestellung der Chamäleonlösung nur so viel Lösung zu bereiten, als man für die Versuchsreihe etwa braucht. Man löst zu dem Ende 1,0 bis 1,2 Grm. der nach §. 65. 1. bereiteten, reinen krystallisirten Oxalsäure in Wasser zu 250 CC. Lösung, bringt 50 CC. derselben in ein Becherglas, verdünnt mit ungefähr 100 CC. Wasser, fügt 6 bis 8 CC. reine concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt auf etwa 60° C. Man stellt jetzt das Becherglas auf ein Blatt weissen Papiers und tröpfelt unter Umrühren die Chamäleonlösung aus der Bürette hinzu. Wenn man genau nach Angabe verfährt, verschwinden die rothen Tropfen im Anfang nicht sehr schnell, später aber, wenn die Reaction einmal eingeleitet ist, längere Zeit hindurch augenblicklich. Sobald die Tropfen anfangen langsamer zu verschwinden, tröpfelt man sehr vorsichtig zu, und es gelingt alsdann leicht, die Endreaction, welche in der farblosen Flüssigkeit besonders schön eintritt, durch den letzten Tropfen Chamäleonlösung hervorzurufen. Um die Menge des Eisens zu finden, welcher die verbrauchte Chamäleonlösung entspricht, braucht man die Menge der in den 50 CC. Oxalsäurelösung enthaltenen krystallisirten Oxalsäure nur mit 8 zu multipliciren und das Product durch 9 zu dividiren.

War die Oxalsäure nicht vollkommen trocken oder nicht ganz rein, so findet man natürlicherweise den Wirkungswerth der Chamäleonlösung zu hoch. — Anstatt reiner Oxalsäure kann man auch (nach Saint-Gilles Vorschlag) krystallisirtes oxalsaures Ammon ($NH_4O, C_2O_3 + aq.$) anwenden. Dasselbe ist leicht rein darzustellen, hält sich gut und lässt sich genau abwägen. 71,04 Thle. des krystallisirten Salzes entsprechen 56 Thln. Eisen.

Von diesen drei Methoden, den Titre der Chamäleonlösung festzustellen, ist die, welche auf der Anwendung metallischen Eisens beruht, die ursprünglich von Marguerite angegebene. Das schwefelsaure Eisen-

*) Es ist für diese Auseinandersetzung bequem, der Oxalsäure (so wie es im Text geschehen) die Formel zu geben, welche ihr zukommt, wenn man sie als einbasische Säure betrachtet.

oxydul-Ammon hat Fr. Mohr, die Oxalsäure Hempel zuerst angewandt. Alle drei Verfahrungsweisen liefern, wenn genau gearbeitet wird, und die Präparate absolut rein und trocken sind, gute und übereinstimmende Resultate.

Für mich ist die erste Methode die beruhigendste, weil sie die unmittelbarste ist und weil man höchstens darüber im Zweifel sein kann, ob die Voraussetzung, der Draht enthalte 99,6 Proc. Eisen, auch ganz richtig sei, ein Zweifel, der aber nicht sehr belangreich ist, denn um mehr als $^1/_{10}$ oder $^2/_{10}$ Proc. wird man sich hierbei nicht irren*). Die Anwendung der beiden anderen Methoden ist aber, wie leicht ersichtlich, etwas bequemer, eben so genau aber nur dann, wenn man von der vollkommen reinen und trocknen Beschaffenheit der Präparate sicher überzeugt sein kann.

Hat man sehr verdünnte Eisenlösungen zu prüfen, z. B. eisenhaltige Mineralwasser, deren Gehalt an Eisenoxydul man durch directe Oxydation mit Chamäleonlösung sehr annähernd und überaus rasch bestimmen kann, so muss man sich einer ganz verdünnten Chamäleonlösung bedienen, z. B. einer solchen, welche durch Mischung von 1 Thl. der oben besprochenen mit 9 Thln. Wasser erhalten oder durch Auflösen von 0,5 Grm. krystallisirten übermangansauren Kalis in 1000 CC. Wasser bereitet worden ist. Der Wirkungswerth derselben ist mit entsprechend kleinen Mengen von Eisen, schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon oder Oxalsäure direct festzustellen.

Bei solchen Titrirungen kommt der Umstand, dass zum Färben von reinem angesäuertem Wasser eine gewisse Menge Chamäleonlösung erforderlich ist (welcher bei Verwendung concentrirterer Chamäleonlösung ohne Belang ist), schon wesentlich in Betracht, denn von einer so verdünnten Chamäleonlösung braucht man in der That eine messbare Quantität, um der anzuwendenden Wassermenge die gewünschte röthliche Färbung zu geben.

Man stellt sich daher entweder bei der Ermittelung des Titres eine mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung von Eisen oder schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon dar, welche etwa eben so viel Eisen enthält, als man bei dem zu prüfenden Mineralwasser voraussetzt, und verwendet bei Feststellung des Titres und bei der Prüfung der eisenhaltigen Flüssigkeit gleiche Volumina, — oder man ermittelt durch besondere Versuche die $^1/_{10}$ CC. Chamäleonlösung, welche erforderlich sind, um einem der beim Titriren dienenden und einem der zu prüfenden Eisenoxydullösung gleichen Volumen reinen angesäuerten Wassers die gewünschte blassrothe Färbung zu geben. Die so gefundenen $^1/_{10}$ CC. werden alsdann von den beim Titriren und Prüfen verbrauchten Raumtheilen der

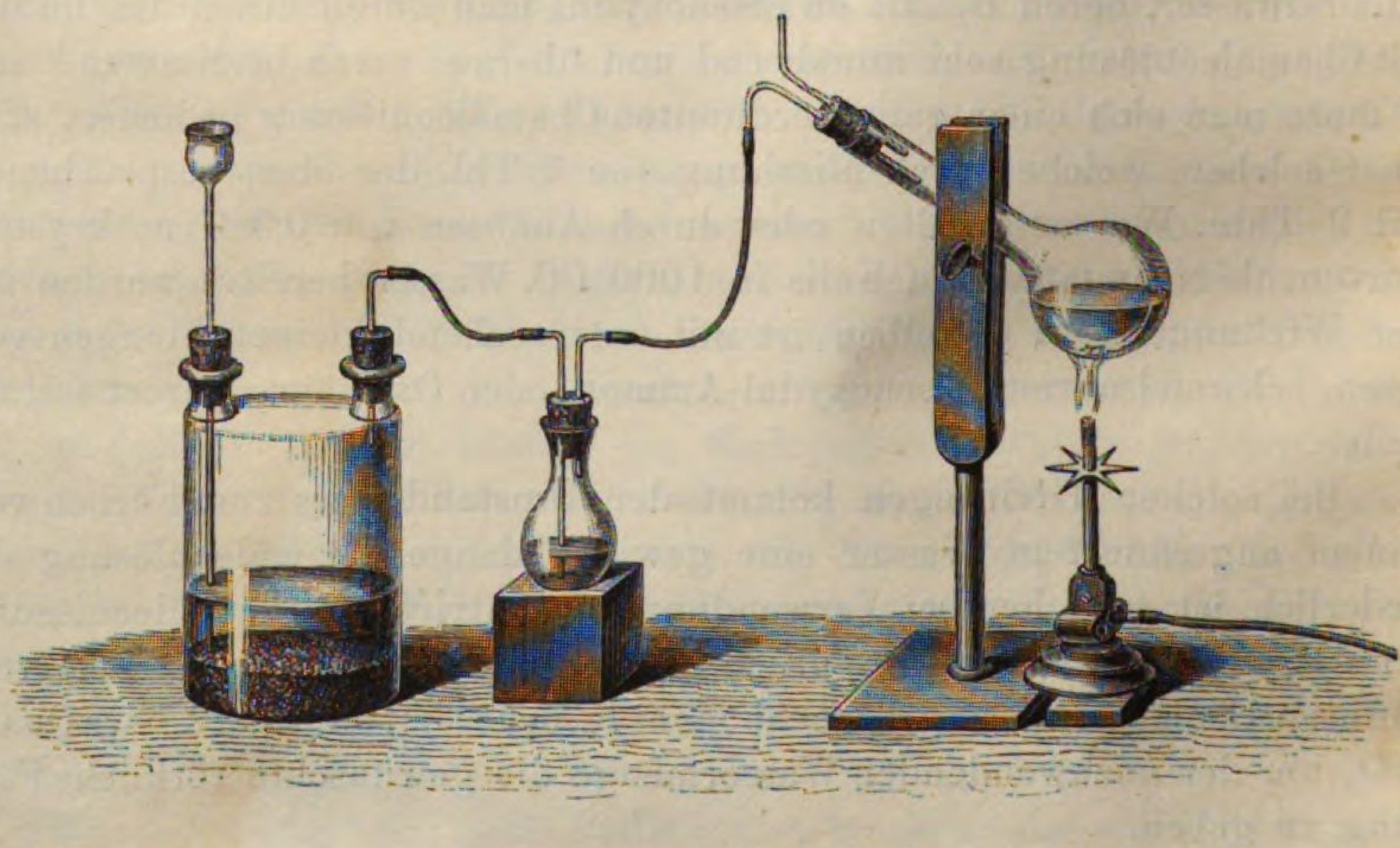
*) Bei häufig vorkommenden Eisenbestimmungen ist es natürlich am besten, den zu verwendenden weichen Eisendraht in grösserer Menge anzuschaffen, und die Summe der darin enthaltenen fremden Bestandtheile ein für alle Mal genau zu bestimmen.

Chamäleonlösung abgezogen, und so die Volumina der zur Oxydation des Eisenoxyduls wirklich verwendeten Chamäleonlösung mit voller Sicherheit ermittelt. — Bei Bestimmungen des Eisenoxyduls in Mineralwassern ist natürlich vorausgesetzt, dass die zu prüfenden Wasser ausser Eisenoxydul keine anderen die Chamäleonlösung zersetzenden Substanzen, also namentlich keinen Schwefelwasserstoff, keine organischen Substanzen und keine salpetrigsauren Salze enthalten, vergl. §. 208.

β. Ausführung des Versuches.

Dieselbe ergibt sich aus *α.* von selbst. Man löst die auf Eisenoxydul zu prüfende Verbindung, stets am besten unter Anwendung eines Kohlensäurestromes, also in einem Apparate, wie ihn Fig. 81 zeigt, in

Fig. 81.



verdünnter Schwefelsäure, lässt im Kohlensäurestrom erkalten, verdünnt in geeigneter Weise (wenn es sich thun lässt, etwa so, dass die Lösung einer ungefähr 0,2 Grm. Eisen enthaltenden Substanzmenge auf etwa 200 CC. gebracht wird), setzt, wenn freie Säure in genügender Menge noch nicht zugegen ist, noch so viel verdünnte Schwefelsäure zu, dass im Ganzen ungefähr 20 CC. in der Flüssigkeit vorhanden sind, tröpfelt aus der Bürette Chamäleonlösung zu bis zur beginnenden Röthung der Flüssigkeit, und liest dann wieder ab. Da der Titre der Chamäleonlösung bekannt ist, so ergibt sich die Menge des Eisenoxyduls durch die einfachste Rechnung. — Gesetzt 100 CC. Chamäleonlösung entsprechen 0,98 Eisen, und zur Oxydation des gesuchten Eisenoxyduls waren erforderlich 25 CC., so erhalten wir den Ansatz:

$$100 : 0{,}98 = 25 : x$$
$$x = 0{,}245.$$

Somit waren 0,245 Grm. Eisen im Zustande des Oxyduls vorhanden.

Wie man zu verfahren habe, wenn die Lösung neben Eisenoxydul Oxyd enthält, wird, sofern man den Eisengehalt im Ganzen kennen lernen will, in §. 113, sofern man die Menge des Oxyds und des Oxyduls gesondert ermitteln will, im fünften Abschnitt gezeigt werden.

γ. Verfahren, wenn salzsaure Lösungen mit Chamäleon titrirt werden sollen.

Bei Titrirung einer Salzsäure enthaltenden Eisenoxydullösung mit Chamäleonlösung erhält man nur dann richtige Resultate, wenn bei der Feststellung des Wirkungswerthes und beim Gebrauch der Chamäleonlösung dieselben Verhältnisse in Betreff des Salzsäuregehaltes, des Verdünnungsgrades und der Temperatur obwalten, und zwar deshalb, weil neben der eigentlichen Reaction ($10\,FeO + Mn_2O_7 = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO$) eine Nebenreaction ($7\,HCl + Mn_2O_7 = 5\,Cl + 2\,MnCl + 7\,HO$) hergeht, eine Einwirkung der Uebermangansäure auf Salzsäure, in Folge welcher etwas Chlor frei wird. Dieses Chlor wirkt bei grosser Verdünnung nicht mehr oxydirend auf Eisenoxydul, sondern es tritt ein Zustand des Gleichgewichts in der Eisenoxydul, Chlor und Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit ein, welcher sich ändert durch Hinzubringung einer weiteren Menge jedes einzelnen Körpers, der sich also auch in verschiedener Weise geltend macht, wenn von Anfang an die Menge der Salzsäure eine verschiedene war (Löwenthal und Lenssen*). — Da es aber schwierig ist, die obige Bedingung richtiger Resultate einzuhalten, so sind die beim Titriren salzsaurer Eisenoxydullösungen mit Chamäleon zu erhaltenden Resultate stets weniger zuverlässig als die, welche man mit schwefelsauren Lösungen erzielt.

Die folgende Methode liefert nach meinen Versuchen**) in salzsauren Lösungen noch die besten Resultate:

Man stellt den Titre der Chamäleonlösung mittelst in verdünnter Schwefelsäure gelösten Eisens fest, bringt die zu prüfende, das Eisen als Oxydul enthaltende Flüssigkeit auf $^1/_4$ Liter, fügt zu einer grösseren Menge mit Schwefelsäure stark angesäuerten Wassers, etwa zu 1 Liter, 50 CC. der Eisenoxydullösung, titrirt mit Chamäleon, gibt zu derselben Flüssigkeit wieder 50 CC. der Eisenlösung, titrirt neuerdings, setzt wieder 50 CC. zu etc. und lässt erst die bei der dritten und vierten Titrirung erhaltenen Zahlen, welche constant sind (während die bei der ersten und zuweilen auch noch bei der zweiten Portion erhaltenen Zahlen differiren), gelten. Vom Theil aufs Ganze berechnet geben sie die dem Eisenoxydulgehalt proportionale Menge Chamäleonlösung ziemlich genau an.

b. Verfahren von Penny (später empfohlen von Schabus).

Setzt man zu einer stark sauren Eisenoxydullösung zweifach chromsaures Kali, so wird das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt, während

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 329. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 361.

die Chromsäure in Chromoxyd übergeht ($6\,FeO + 2\,CrO_3 = 3\,Fe_2O_3 + Cr_2O_3$)

Löst man nun 0,1 Aeq. zweifach chromsaures Kali = 14,761 Grm. zu 1 Liter Flüssigkeit, so kann man damit 0,6 Aeq. = 16,8 Grm. Eisen aus Oxydul in Oxyd verwandeln, und 50 CC. obiger Lösung entsprechen somit 0,84 Grm. Eisen.

Man achte wohl darauf, dass das saure chromsaure Kali vollkommen rein sei, erhitze es in einem Porzellantiegel bis es eben geschmolzen ist, giesse es auf einen Porzellanscherben aus, lasse es unter dem Exsiccator erkalten, wobei es von selbst zerberstet, und wäge dann ab. — Ausser der genannten Lösung bereitet man sich auch eine zehnfach verdünnte Lösung, welche somit im Liter 0,01 Aeq. saures chromsaures Kali enthält.

Sehr zu empfehlen ist es, die fertige Lösung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, indem man mit Hülfe derselben eine bekannte Menge zu Oxydul gelösten reinen Eisens (siehe Seite 275 aa.) oxydirt.

Bei der Ausführung verdünnt man die Oxydullösung hinlänglich, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge und tröpfelt alsdann unter Umrühren die Lösung des chromsauren Kalis aus der Bürette zu. Die fast farblose Lösung wird bald anfangs hell, allmählich dunkler chromgrün. Man nimmt nun von Zeit zu Zeit mittelst des zum Umrühren dienenden feinen Glasstabes einen Tropfen heraus und vereinigt ihn mit einem Tropfen einer Lösung von reinem, namentlich von Ferrocyankalium völlig freiem Ferridcyankalium, deren man viele auf einen Porzellanteller gesprengt hat. Ist die entstehende Blaufärbung noch dunkel, so braucht man mit dem weiteren Zufügen der chromsauren Kalilösung noch nicht ängstlich zu sein, fängt sie aber an schwach zu werden, so setzt man behutsamer zu, und zuletzt prüft man nach Zusatz von je zwei oder je einem Tropfen. Sobald keine Blaufärbung mehr eintritt, ist die Oxydation beendigt. — Da die Reaction so empfindlich ist, so lässt sich der Punkt auf einen Tropfen genau mit Leichtigkeit treffen. Während man am Anfange ganz kleine Tröpfchen der Lösung zur Prüfung verwendet (um den hierdurch entstehenden Substanzverlust möglichst gering zu machen), nimmt man zuletzt grössere Tropfen, damit man die Reaction recht deutlich sehen kann, und beobachtet erst, nachdem die Tropfen einige Zeit in Berührung sind. — Die Genauigkeit der Resultate wird gesteigert, wenn man von der concentrirteren Lösung von chromsaurem Kali nur so lange zusetzt, bis die Oxydation fast beendigt ist, dann aber bis zum Schluss die zehnfach verdünnte anwendet, und ausserdem dadurch, dass man die Eisenoxydul enthaltende Lösung auf 250 CC. bringt und — zur Vermeidung erheblichen Substanzverlustes bei der eigentlichen Prüfung — zunächst 50 CC. Eisenlösung benutzt, um die zur Oxydation erforderliche Menge der Lösung des chromsauren Kalis annähernd kennen zu lernen, dann aber weitere 50 CC., um dieselbe genau zu bestimmen.

Bringt man von der eisenhaltigen Substanz genau 0,84 Gramm in Lösung, so geben die verbrauchten halben CC. der concentrirteren Lösung die Procente, die der verdünnteren die Zehntelprocente von im Zustande des Oxyduls vorhandenem reinem Eisen an. — Wie bei Anwesenheit von Oxyd zu verfahren ist, wird in §. 113 gesagt werden. — Fehlt es in der Lösung an freier Säure, so kann sich braunes chromsaures Chromoxyd bilden, auf welches die Eisenoxydullösung nicht mehr desoxydirend wirkt.

Von den beiden Maassmethoden hat die erste den wesentlichen Vorzug, dass man ohne besondere Prüfung die Beendigung der Oxydation an der eintretenden Röthung der Flüssigkeit wahrnimmt, während der zweiten der zukommt, dass sich die Lösung des chromsauren Kalis leicht und bequem beschaffen und unverändert aufbewahren lässt. Seit man erkannt hat, dass die Titrirung des Eisenoxyduls in salzsauren Lösungen mit Chamäleon nicht ganz tadellose Resultate gibt, ist die Titrirung mit chromsaurem Kali, welche eine Zeit lang fast in Vergessenheit gerathen war, wieder in häufigeren Gebrauch gekommen.

Hier mag auch noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass man bei frei gegebener Wahl Eisenoxydul zum Behufe maassanalytischer Bestimmung in salzsaure oder in schwefelsaure Lösung zu bringen, letzterer immer den Vorzug geben muss, weil sie gegen den Sauerstoff der Luft weniger empfindlich ist als die erstere (Pattinson*).

§. 113.

6. Eisenoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Eisenoxyds lösen sich in Wasser, das reine Eisenoxyd, sowie die in Wasser unlöslichen Verbindungen desselben, werden meist von Salzsäure aufgenommen. In manchen Fällen geht die Lösung schwierig von Statten, daher man die Verbindung im feinzertheilten Zustande und die Salzsäure concentrirt anwenden muss. Man nimmt alsdann die Auflösung in einem Kolben vor und beschleunigt sie durch Erwärmen, welches oft viele Stunden lang fortgesetzt werden muss. Erhitzung bis zum Kochen ist zweckwidrig. Zuweilen wendet man zur Lösung namentlich stark geglühten Eisenoxyds statt der concentrirten Salzsäure saures schwefelsaures Kali in Schmelzhitze oder eine Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser unter Erhitzen an, — manchmal empfiehlt es sich auch, das Eisenoxyd zunächst durch andauerndes Glühen im Wasserstoffstrom zu metallischem Eisen zu reduci-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 512.

ren und alsdann dieses zu lösen. — Eisenoxyd enthaltende, durch Salzsäure unzersetzbare Silicate schliesst man nach §. 140. b. auf.

b. Bestimmung.

Das Eisenoxyd wird nach §. 81 in der Regel als solches, seltener nach Ueberführung in Eisensulfür gewogen. Es kann ausserdem mittelst indirecter Methoden und endlich, sowohl direct, als nach vorher gegangener Reduction zu Oxydul, mittelst maassanalytischer Methoden bestimmt werden. — Das Ueberführen in Oxyd geschieht entweder durch Fällung als Oxydhydrat, welcher zuweilen eine Präcipitation als Schwefeleisen, oder — bei Scheidungen des Eisenoxyds von starken Basen, z. B. Manganoxydul — als ganz basisches Eisenchlorid, als basisch essigsaures oder basisch ameisensaures Eisenoxyd vorhergeht, oder durch Glühen. — Während die Maassanalysen sowie die nur selten in Gebrauch kommenden indirecten Bestimmungsweisen in fast allen Fällen anwendbar sind, lassen sich verwandeln in

1. Eisenoxyd:

a. *Durch Fällung als Oxydhydrat*:

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen oder flüchtigen organischen Säuren, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt.

b. *Durch Fällung als Schwefeleisen*:

Alle Eisenverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Glühen*:

Alle Eisenoxydsalze mit flüchtigen Sauerstoffsäuren.

2. Eisensulfür:

Alle Eisenverbindungen ohne Ausnahme.

Die Methode 1. c. wird, wo sie angeht, der Schnelligkeit in der Ausführung wie auch der Genauigkeit halber, den anderen vorgezogen. Das Verfahren 1. a. ist das gebräuchlichste. Die Methoden 1. b. oder 2. dienen hauptsächlich zur Scheidung des Eisenoxyds von anderen Basen. Sie werden ferner in den Fällen angewendet, in welchen a. nicht zulässig ist, so namentlich bei Gegenwart von Zucker oder anderweitigen nicht flüchtigen organischen Substanzen, sowie zur Bestimmung des Eisenoxyds in seinen Verbindungen mit Phosphorsäure und Borsäure. — Im chromsauren und kieselsauren Salze bestimmt man das Eisenoxyd nach §. 130 und §. 140. — Die maassanalytischen Bestimmungen des Eisenoxyds sind bei technischen Untersuchungen fast ausschliesslich und auch bei wissenschaftlichen Analysen sehr häufig in Gebrauch. Die Methoden, das Eisenoxyd in Gestalt basischer Salze zu fällen, werden im fünften Abschnitte besprochen werden.

1. *Bestimmung als Eisenoxyd.*

a. Durch Fällung als Oxydhydrat.

Man versetzt die in einer Porzellanschale, weniger gut in einem Glasgefässe, befindliche Lösung mit Ammon im Ueberschuss, erwärmt bis fast zum Kochen, decantirt mehrmals, indem man durch ein Filter abgiesst, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser sorgfältig aus, trocknet vollständig (wobei der Niederschlag ausserordentlich zusammenschwindet) und glüht nach der §. 53 angegebenen Methode.

Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 81. Die Methode ist frei von Fehlerquellen. — Man trage Sorge, den Niederschlag unter allen Umständen, selbst dann, wenn keine feuerbeständigen Substanzen zugegen sind, vollkommen auszuwaschen; denn enthält derselbe noch Salmiak, so erleidet man Verlust, indem sich Eisen als Chlorid verflüchtigt. Auch versäume man nicht, nach dem Wägen den Niederschlag oder eine Probe desselben in starker Salzsäure zu lösen oder mit saurem schwefelsaurem Kali zu schmelzen und die Schmelze mit verdünnter Salzsäure zu behandeln, und so zu prüfen, ob das Oxyd frei von Kieselsäure ist; etwa anwesende bleibt ungelöst. — Hat man einen Wasserstoffapparat zur Hand, so lässt sich diese Prüfung am leichtesten ausführen, indem man das Oxyd erst im Wasserstoffstrom zu Eisen reducirt und dieses dann in verdünnter Salzsäure löst.

b. Durch Fällung als Schwefeleisen.

Man versetzt die in einer nicht zu grossen Kochflasche befindliche Lösung mit Ammon, bis alle freie Säure abgestumpft ist (bei Abwesenheit organischer nicht flüchtiger Substanzen schlägt sich hierbei ein wenig Eisenoxydhydrat nieder, was jedoch keinen Nachtheil bringt), fügt zunächst Salmiak, wenn solcher noch nicht in genügender Menge vorhanden, dann farbloses oder gelbliches Schwefelammonium im mässigen Ueberschuss zu, endlich Wasser, bis die Flüssigkeit in den Hals des Kolbens reicht. Man verstopft denselben und lässt ihn an einem warmen Orte stehen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, und die darüber stehende Flüssigkeit klar und gelblich (ohne allen Stich ins Grüne) erscheint. Man wäscht den Niederschlag, wenn er irgend bedeutend ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus und verwendet hierzu Wasser, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak, stets aber Schwefelammonium zugesetzt hat. Bei dem Decantiren giesse man die Flüssigkeiten nicht durch ein Filter, sondern geradezu in eine Kochflasche ab. Ist das Auswaschen durch Decantation beendigt, so filtrirt man erst die abgegossenen Flüssigkeiten, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn ohne Unterbrechung aus. Den Trichter hält man dabei mit einer Glasplatte bedeckt. — Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregeln, so erleidet man Verlust, indem sich das Schwe-

feleisen durch den Sauerstoff der Luft allmählich oxydirt und als schwefelsaures Eisenoxydul in das Filtrat kommt. Da es in diesem durch das darin vorhandene Schwefelammonium wieder niedergeschlagen wird, so färbt sich das Filtrat in solchen Fällen grünlich, und erst allmählich setzt sich darin ein schwarzer Niederschlag ab. Zusatz von Salmiak befördert dessen Abscheidung in hohem Grade.

Sobald das Auswaschen beendigt ist, bringt man, wenn man nicht vorzieht, das hydratische Schwefeleisen nach 2. als wasserfreies Eisensulfür zu wägen, den feuchten Niederschlag sammt dem Filter in ein Becherglas, übergiesst ihn mit etwas Wasser und fügt alsdann Salzsäure hinzu, bis alles Schwefeleisen gelöst ist. Man erwärmt nunmehr, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, filtrirt in einen Kolben, wäscht das zurückbleibende Papier sorgfältig aus, äschert es dann ein, erwärmt die Asche mit ein wenig starker Salzsäure, filtrirt dieselbe — falls sie gelb erscheint — nach dem Verdünnen zu der ersterhaltenen Hauptlösung, erwärmt dieselbe mit Salpetersäure (§. 112. 1.) bis zur erfolgten Oxydation des Eisenoxyduls und fällt endlich mit Ammon nach a.

Enthält eine Lösung von weinsaurem Eisenoxyd-Alkali einen bedeutenden Ueberschuss von kohlensaurem Alkali, so wird, nach Blumenau, die Fällung des Eisens als Schwefeleisen mehr oder weniger verhindert. Man hat daher in solchem Falle die Flüssigkeit mittelst einer Säure fast zu neutralisiren, bevor man mit Schwefelammonium fällt.

c. Durch Glühen.

Man erhitzt im bedeckten Tiegel anfangs gelinde, allmählich stark, bis das Gewicht des zurückbleibenden Oxyds nicht mehr abnimmt.

2. *Bestimmung als wasserfreies Eisensulfür.*

Die Bestimmung des nach 1. b. gefällten hydratischen Schwefeleisens kann auch sehr gut dadurch ausgeführt werden, dass man dasselbe in wasserfreies Eisensulfür überführt. Man verfährt wie bei Zink (§. 108. 2). Die Glühhitze, welcher man zuletzt das Eisensulfür im Wasserstoffstrome aussetzt, sei nicht zu schwach, da dasselbe weiteren Schwefel ziemlich fest zurückhält. Ich empfehle daher auch, den Rückstand nach dem ersten Wägen nochmals im Wasserstoffstrom zu glühen und wieder zu wägen. Ob sich das hydratische Schwefeleisen beim Trocknen oxydirt hat oder nicht, ist gleichgültig. — Auf dieselbe Art kann schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt werden, nachdem man sie vorher durch Glühen im Porzellantiegel entwässert hat (H. Rose*). Die von Oesten erhaltenen, von H. Rose angeführten,

*) Pogg. Annal. 110. 126.

sowie die in meinem Laboratorium erhaltenen Resultate sind sehr befriedigend (Anal. Belege Nro. 67).

3. *Bestimmung durch Maassanalyse.*

a. Nach vorhergegangener Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul.

Die hier zu besprechenden Methoden beruhen, wie schon die Ueberschrift besagt, darauf, dass man das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt und dessen Menge bestimmt. Wir haben daher hier nur die Reduction der Oxydlösung zu besprechen, denn das Uebrige wurde bereits beim Eisenoxydul (§. 112) auseinandergesetzt.

Zur Reduction des Eisenoxyds lassen sich eine Menge reducirender Substanzen anwenden (Zink, Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure etc.), aber nur die bewähren sich dauernd, bei denen ein zugefügter Ueberschuss keinen Nachtheil bringt. Muss ein solcher sehr sorgfältig vermieden oder mühsam wieder entfernt werden, so wird dadurch die Methode umständlicher und leicht weniger genau. Aus diesem Grunde verdient das Zink, obgleich es nicht sehr rasch wirkt, unbedingt den Vorzug vor den übrigen Reductionsmitteln.

Man erhitzt die von Salpetersäure freie *) salzsaure oder schwefelsaure Lösung, in der ein mässiger Ueberschuss von Säure vorhanden sein muss, in einem langhalsigen, schief liegenden kleinen Kolben, und wirft Stückchen eisenfreies Zink (§. 60) nebst einem zusammengewickelten Platindraht oder einem Stück Platinblech hinein; durch den Kolben leitet man einen langsamen Strom von Kohlensäure (Fig. 81, Seite 280). Es beginnt sofort Wasserstoffentwickelung, und die Farbe der Lösung wird in dem Maasse blässer, als das Oxyd in Oxydul übergeht; die Einwirkung unterstützt man durch mässiges Erhitzen, auch fügt man, wenn nöthig, noch etwas Zink hinzu. Sobald die heisse Lösung vollständig entfärbt ist (eine kalte Lösung lässt, da die Farbe des Eisenchlorids oder schwefelsauren Eisenoxyds hauptsächlich in der Hitze scharf hervortritt, eine weniger genaue Beurtheilung zu) und alles Zink sich gelöst hat **), lässt man im Kohlensäurestrom vollständig erkalten, wobei man den Kolben in kaltes Wasser tauchen kann, verdünnt den Inhalt mit Wasser, spült ihn vorsichtig und unter möglichst vollständiger Zurücklassung etwa aus dem Zink ausgeschiedener Bleiflocken, in ein Becherglas, spült mit Wasser wiederholt nach und verfährt im Uebrigen, wenn die Lösung eine schwefelsaure ist, am besten nach S. 280 β, wenn sie Salzsäure enthält, nach S. 281 b. — Finden sich in der Lösung durch Zink fällbare Metalle, so scheiden diese sich ab, und man ist alsdann zuweilen genöthigt, zu filtri-

*) Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht unter der Einwirkung des Zinks salpetrige Säure, welche übermangansaures Kali reducirt und somit zu falschen Resultaten Veranlassung geben kann (Terreil, Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 116).

**) Bleibt Zink ungelöst, so können die Resultate zu niedrig ausfallen, weil sich manchmal Eisen auf dem Zink niederschlägt und sich erst mit diesem wieder löst (A. Mitscherlich, Zeitschr. f. anal. Chem. 2. 72).

ren. In dem Falle erhitze man das Filtrat nochmals mit Zink, bevor man titrirt. — Sollte man sich eisenfreies Zink nicht verschaffen können, so bestimme man die Menge des im Zink enthaltenen Eisens, wende gewogene Mengen Zink zur Reduction an und bringe deren bekannten Eisengehalt in Abzug.

Liegen feste Eisenoxydverbindungen zur Analyse vor, so ist es zweckmässig, schon bei deren Lösung in Salzsäure Zink zuzusetzen. Die Lösung wird dadurch erleichtert und beschleunigt (O. L. Erdmann*).

In Betreff der Reduction einer Eisenchloridlösung durch Zinnchlorür vergleiche b.

b. Ohne vorhergegangene Reduction zu Oxydul.

Die hierher gehörenden Methoden beruhen alle darauf, dass man zu der alles Eisen als Oxyd enthaltenden Lösung ein Reductionsmittel hinzufügt, bis das Oxyd in Oxydul übergeführt ist, und die Menge des hierzu nöthigen Reductionsmittels direct oder indirect bestimmt.

Von den vielerlei in dieser Richtung gemachten Vorschlägen haben sich in meinem Laboratorium namentlich die unter α. und β. zu beschreibenden bewährt:

α. Reduction durch Zinnchlorür**).

Zur Ausführung dieser Methode, welche bei richtiger Ausführung sehr gute Resultate liefert und welche ich daher aus langer Erfahrung bestens empfehlen kann, gebraucht man:

a. Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte. Man stelle dieselbe dar, indem man 10,04 Grm. blankgeputzten dünnen weichen Eisendraht (Blumendraht), entsprechend 10 Grm. reinem Eisen, in einem schiefliegenden langhalsigen Kolben in Salzsäure löst, die Lösung mit chlorsaurem Kali oxydirt, den Chlorüberschuss durch längeres gelindes Kochen vollständig entfernt und die Lösung schliesslich auf 1 Liter verdünnt.

b. Eine klare Lösung von Zinnchlorür. Ihre Concentration sei der Art, dass man mit einem Volum derselben etwa 2 Volumina der Eisenchloridlösung reduciren kann.

c. Eine Auflösung von Jod in Jodkalium, welche etwa 0,010 Grm. Jod in 1 CC. enthält. Genau braucht der Jodgehalt derselben nicht bekannt zu sein.

Die Operationen folgen sich nun, wie nachstehend angegeben.

1. Man messe 2 CC. der Zinnchlorürlösung ab, füge etwas Stärkekleister, 5 CC. Wasser und dann von der Jodlösung zu, bis die Flüssigkeit

*) Journ. f. prakt. Chem. 76. 176.

**) Die Reduction des Eisenchlorids durch Zinnchlorür ist schon von Penny und Wallace in anderer Weise benutzt worden, es scheint mir aber, dass die Methode erst durch die von mir angegebene Art der Verwendung des Zinnchlorürs (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 26) eine praktische Form angenommen hat.

bleibend blau wird. Das verbrauchte Quantum notirt man. Zu 1 CC. Zinnchlorürlösung wird man etwa 5 CC. Jodlösung gebrauchen *).

2. Man misst 50 CC. der Eisenchloridlösung ab, setzt etwas Salzsäure zu und erhitzt die kleine die Flüssigkeit enthaltende Kochflasche am besten auf einer Eisenplatte, bis ihr Inhalt zum Sieden kommt. Man setzt alsdann von der Zinnchlorürlösung anfangs grössere, allmählich kleinere Mengen in entsprechenden Zeitabschnitten aus einer Bürette zu, während man die Flüssigkeit stets in gelindem Sieden erhält. Die gelbe Farbe wird in dem Maasse heller, als die Reduction fortschreitet. Gegen Ende setzt man die Zinnchlorürlösung tropfenweise zu und gestattet derselben genügende Zeit zur Einwirkung. Es gelingt so leicht, den Punkt der gänzlichen Reduction zu treffen, denn der Uebergang der gelblichen Lösung in die farblose lässt sich gut erkennen. — Man kühlt nun den Inhalt des Kölbchens ab, fügt etwas Stärkekleister und dann aus einer Bürette tropfenweise Jodlösung zu, bis bleibende Bläuung eintritt. Die Menge der verbrauchten Jodlösung gibt nach dem aus 1. bekannten Verhältniss die Quantität der im Ueberschuss zugesetzten Zinnchlorürlösung an **). Zieht man letztere von der im Ganzen verbrauchten Zinnchlorürlösung ab, so erfährt man die Menge derselben, welche erforderlich ist, um 0,5 Eisen aus Oxyd in Oxydul überzuführen.

3. Nachdem man nun den Wirkungswerth der Zinnchlorürlösung kennen gelernt hat, kann man mit derselben unbekannte Eisenmengen ermitteln, indem man diese in salzsaure Lösung bringt, etwaiges Chlorür nach einer der §. 112. 1. a. oder c. genannten Methoden in Chlorid verwandelt, aus der Lösung jede Spur freien Chlors entfernt, schliesslich auf die hinlänglich concentrirte Eisenchloridlösung die Zinnchlorürlösung genau nach der in 2. beschriebenen Methode bis zur Entfärbung einwirken lässt und einen etwaigen Zinnchlorürüberschuss mit Jodlösung ermittelt. Aus dem Volum der zur Reduction verbrauchten Zinnchlorürlösung ergibt sich alsdann der Eisengehalt durch eine einfache Regel-de-tri-Rechnung. Gesetzt 25 CC. der Zinnchlorürlösung entsprechen 0,5 Grm. Eisen (d. h. sind hinlänglich, um 0,5 Grm. Eisen aus dem Zustande des Oxyds in den des Oxyduls überzuführen), und zur Reduction

*) Die Menge der Jodlösung, welche man hierbei verbraucht, ist etwas verschieden, je nachdem man der Zinnchlorürlösung eine grössere oder kleinere Menge Salzsäure zusetzt. Die Abweichungen sind aber so unbedeutend, dass sie bei der in Rede stehenden Methode, bei welcher stets nur ganz kleine Zinnchlorürüberschüsse zu bestimmen sind, ohne irgend nennenswerthen Einfluss auf das Resultat bleiben.

**) Hat man zuletzt die Zinnchlorürlösung sehr vorsichtig zugesetzt, so ist, namentlich wenn man mit concentrirteren Lösungen gearbeitet hat, oft kein bestimmbarer Ueberschuss von Zinnchlorür in Lösung. In anderen Fällen aber findet sich ein solcher. Um der Methode wirkliche Sicherheit zu geben, halte ich es daher für unerlässlich, nach angegebener Art auf einen Ueberschuss von Zinnchlorür zu prüfen und eventuell solchen zu bestimmen.

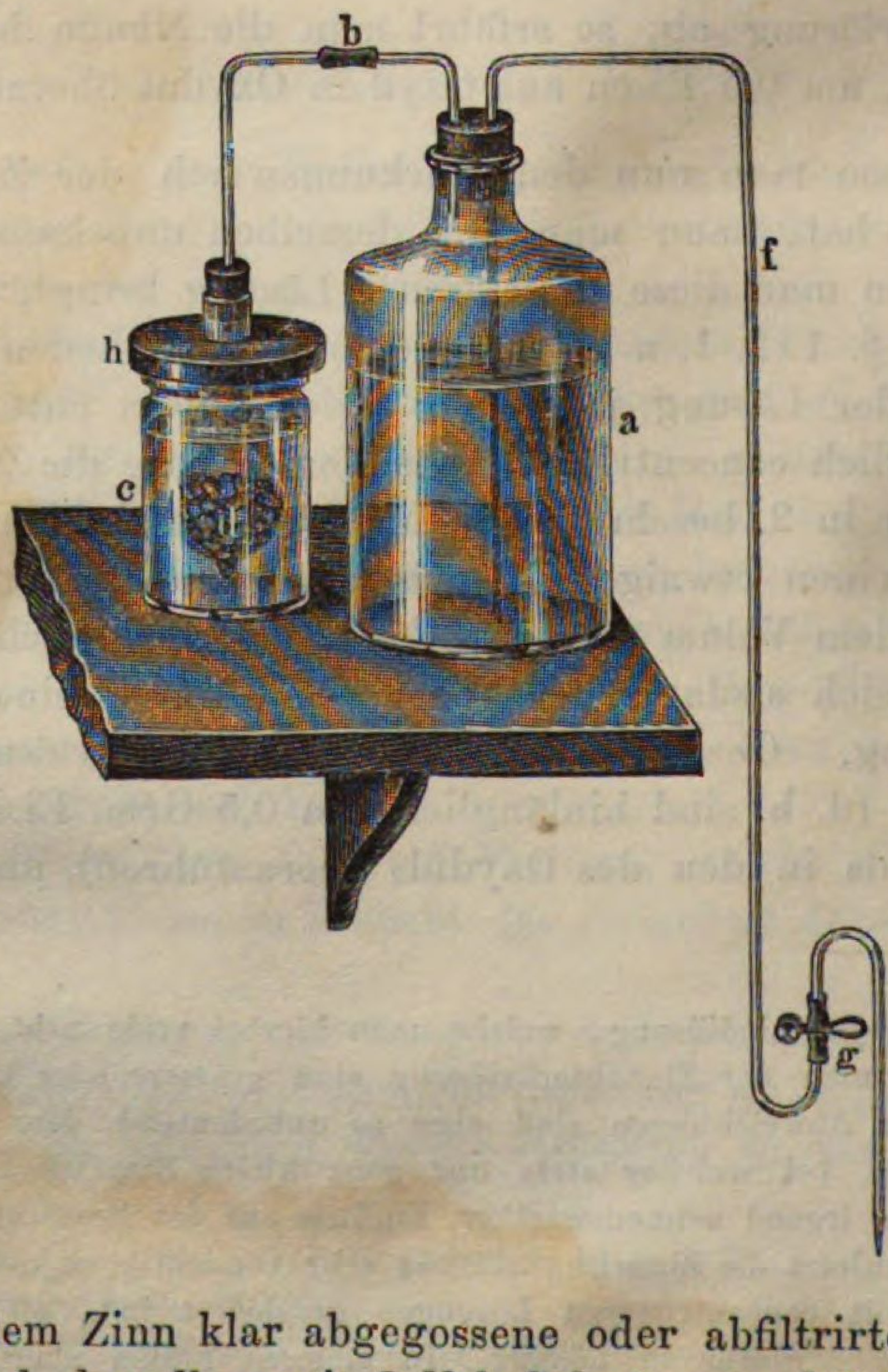
der unbekannten Menge Eisenoxyd habe man 20 CC. Zinnchlorür gebraucht, so enthält letztere 0,40 Grm. Eisen, denn

$$25 : 0,50 = 20 : 0,40.$$

Die Methode liefert, wie bereits erwähnt, durchaus befriedigende Resultate*), aber nur dann, wenn man alle Operationen unmittelbar hinter einander macht, damit der Umstand, dass der Titre der Zinnchlorürlösung sich allmählich durch Lufteinwirkung verändern kann, ohne Einfluss auf das Resultat bleibt. — Aus diesem Grunde ist auch das Arbeiten mit einer etwas concentrirten Zinnchlorürlösung und somit auch mit grösseren Eisenmengen der Verwendung einer stark verdünnten Zinnchlorürlösung, auf welche gleiche Lufteinwirkung verhältnissmässig stärker wirkt, vorzuziehen.

Zur Darstellung der Zinnchlorürlösung erhitzt man am besten reines pulverförmiges Zinn, wie man es erhält, wenn man Zinn in einer Porzellanschale schmelzt und dasselbe nach Entfernung der Lampe mit einem Pistill zerreibt, mit Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht, bis sich bei Ueberschuss von Zinn kein Wasserstoff mehr entwickelt. Die nach dem

Fig. 82.



Erkalten von dem Zinn klar abgegossene oder abfiltrirte Lösung liefert, wenn man 1 Vol. derselben mit 3 Vol. Salzsäure und 6 Vol. Wasser ver-

*) Meine Versuche darüber finden sich in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 26.

mischt, eine Lösung von etwa der richtigen Concentration. — Zur Aufbewahrung bedient man sich zweckmässig einer Vorrichtung, welche die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Zinnchlorürlösung ausschliesst oder doch möglichst beschränkt.

Früher*) liess ich zu dem Ende die Luft, welche als Ersatz abgelassener Zinnchlorürlösung in die Aufbewahrungsflasche eindrang, Phosphor und pyrogallussaures Kali enthaltende Röhren passiren, um sie so von Sauerstoff zu befreien, jetzt gebe ich dem Apparat, Fig. 82, den Vorzug, namentlich wenn, wie es in grösseren Laboratorien der Fall, in kurzen Zwischenräumen relativ viel Zinnchlorürlösung abgelassen wird.

a ist die Zinnchlorür enthaltende Flasche, *f* eine Heberröhre, welche durch Einblasen von Luft in *b* gefüllt wird. Nachdem der Quetschhahn *g* geschlossen, verbindet man den constanten Kohlensäureapparat *c* mit der Röhre *b*, lüftet den Stopfen der Zinnchlorürflasche und verdrängt die Luft im oberen Theile derselben durch Kohlensäure. Sobald dies geschehen, dreht man den Stopfen der Flasche *a* wieder fest ein. Das Weitere ergibt sich von selbst, das heisst man erkennt, dass beim Ablassen von Zinnchlorürlösung durch Oeffnen des Quetschhahns *g* ein gleiches Volum Kohlensäure aus *c* nach *a* gelangt, sowie, dass die Kohlensäureentwickelung nach Schliessung von *g* wieder aufhört, sobald die Säure aus dem Kolben *d* verdrängt ist. — Der Marmor enthaltende, unten mit einer kleinen Oeffnung versehene Kolben *d* wird durch die Gypsplatte *h* gehalten.

β. Reduction durch Jodkalium und Bestimmung des in Freiheit gesetzten Jods durch unterschwefligsaures Natron**).

Das **Princip** dieser Methode ist folgendes: Wirkt in wässeriger Lösung überschüssiges Jodkalium auf Eisenchlorid in mässiger Wärme ein, so entsteht

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 58.

**) Die oben beschriebene Methode musste längere Phasen der Entwickelung durchlaufen, bevor sie die Stufe erreichte, in welcher sie uns jetzt zu Gebote steht. Nachdem schon Duflos und später Streng die Reduction des Eisenchlorids durch Jodwasserstoff zur Eisenbestimmung benutzt hatten, studirte C. Mohr 1858 (Annal d. Chem. u. Pharm. 105. 53) den Einfluss, welchen Verdünnung auf die fragliche Reaction ausübt. 1860 beschrieb Fr. Mohr (Annal. d. Chem. u. Pharm. 113. 257) eine Art der Ausführung, wobei das Jodkalium nicht im Ueberschuss zugesetzt wurde und mehr die Rolle eines Indicators spielte. Dieses Verfahren entsprach strengen Anforderungen an eine gute Methode noch nicht. In demselben Jahre benutzte C. D. Braun (Journ. f. prakt. Chem. 81. 423) die Methode zum Behufe der Bestimmung des durch Salpetersäure aus Chlorür in Chlorid übergeführten Eisens, aber er wandte sie in wesentlich verbesserter Weise an, d. h. unter Benutzung eines Ueberschusses von Jodkalium, Unterstützung der Reaction durch Erwärmen und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods nach dem Erkalten. — 1863 beschrieb Fr. Mohr (Zeitschr. für analyt. Chem. 2. 243) die Methode, unter Anwendung der Braun'schen Verbesserungen, aber mit

Eisenchlorür, Chlorkalium und freies Jod, welches letztere in dem Ueberschuss des Jodkaliums gelöst bleibt ($Fe_2Cl_3 + KJ = 2FeCl + KCl + J$). Bestimmt man nun die Menge des freien Jods, was am bequemsten mittelst einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron geschieht [$2(NaO, S_2O_2) + J = NaJ + NaO, S_4O_5$], so ergibt sich die Menge des als Oxyd oder Chlorid vorhanden gewesenen Eisens, denn 1 Aeq. J = 126,85 entspricht 2 Aeq. Eisen = 56.

Zur Ausführung der Methode bedarf man 1) einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, etwa 12 Grm. des krystallisirten Salzes im Liter enthaltend, 2) Jodkalium, welches von jodsaurem Kali frei sein muss (§. 65. 6), 3) eine Eisenchloridlösung von bekanntem Eisengehalt, welche frei sein muss von Chlorür wie von freiem Chlor, vergl. §. 113. b. α; die daselbst beschriebene, welche in 10 CC. 0,1 Grm. Eisen enthält, ist sehr geeignet, — 4) einige Glasfläschchen mit sehr gut eingeschliffenen Glasstopfen von etwa 100 bis 150 CC. Inhalt, — 5) dünnen, frisch bereiteten Stärkekleister.

Man beginnt mit der Feststellung des Wirkungswerthes der Lösung des unterschwefligsauren Natrons und bringt zu dem Behufe 2 Mal je 10 CC. der Eisenchloridlösung in je eine der kleinen Flaschen. Damit die Lösungen nur schwach sauer sind, fügt man so lange verdünnte Natronlauge zu, bis sich einige Flocken von Eisenoxydhydrat abzuscheiden beginnen und dann etwas Salzsäure (etwa 0,5 bis 1,0 CC. von 1,10 specif. Gewicht), so dass die Lösung wieder klar wird. Sie hat nun nicht mehr die vorige braunrothe, sondern eine mehr dunkelgelbe Farbe. Man bringt jetzt in jedes der Fläschchen etwa 3 Grm. Jodkalium, dreht sogleich die Stopfen fest ein, verbindet dieselben mit feuchtem Pergamentpapier oder auch nur mit Draht oder Bindfaden und erwärmt die Fläschchen auf 50 bis 60° C., was am sichersten dadurch geschieht, dass man sie über einem geheizten Wasserbade aufhängt, so dass die Erwärmung durch den aufsteigenden Wasserdampf bewirkt wird. Die Reduction des Eisenchlorids ist nach 15 bis 20 Minuten beendigt, der Inhalt der Fläschchen erscheint tief braunroth. Man lässt nach völligem Erkalten aus der Bürette von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zufliessen, bis die Lösung nur noch weingelb erscheint, fügt dann ½ bis 1 CC. dünnen Stärkekleister zu und nun wiederum unterschwefligsaures Natron, bis die blaue Farbe der Jodstärke eben verschwunden ist. Die verbrauchte Menge entspricht dem durch 0,1 Grm. Eisen ausgeschiedenen Jod und somit 0,1 Grm. Eisen, wenn solches als Chlorid vorhanden ist.

Die Bestimmung des Eisens in einer Lösung von unbekanntem Gehalte geschieht nun ganz in derselben Weise wie die Feststellung des

Feststellung der Lösung des unterschwefligsauren Natrons auf durch saures chromsaures Kali ausgeschiedenes Jod, und 1864 beschrieb Braun (Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 452) nochmals seine Art der Ausführung mit allen Einzelheiten.

unterschwefligsauren Natrons. Man sorge, dass alles Eisen als Oxyd oder Chlorid vorhanden sei, und dass die Flüssigkeit keine andere Substanz enthalte, welche Jodkalium zersetzen könnte, also namentlich kein freies Chlor und keine Salpetersäure, auch ist es zweckmässig, eine Menge der Eisenlösung zu verwenden, welche in ihrem Eisengehalt nicht allzu sehr abweicht von 0,1 Grm., auf dass man zur Bindung des ausgeschiedenen Jods weder eine allzu geringe, noch eine allzu grosse Menge von unterschwefligsaurem Natron gebraucht. Die freie Säure der zu titrirenden Eisenlösung wird in der oben beschriebenen Weise auf ein geringes Maass reducirt.

Entsprachen nach der Feststellung 18,4 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons 0,1 Eisen, und hat man zum Wegnehmen des durch die unbekannte Eisenoxydmenge in Freiheit gesetzten Jods 24,5 CC. unterschwefligsaures Natron gebraucht, so beträgt das Eisen 0,13315 Grm., denn $18,4 : 0,1 = 24,5 : 0,13315$.

Die Methode liefert gute Resultate und ist namentlich zur Bestimmung kleinerer Eisenmengen sehr zu empfehlen.

γ. Reduction durch unterschwefligsaures Natron bei Anwesenheit eines Kupferoxydsalzes nach Oudemans*).

Princip. Versetzt man eine saure Eisenchloridlösung mit ein wenig Kupfervitriollösung und etwas Rhodankalium und fügt dann unterschwefligsaures Natron zu, so verblasst die rothe Farbe des Eisenrhodanids mehr und mehr und zuletzt wird die Flüssigkeit farblos. Erwärmung der Flüssigkeit ist dabei nicht nothwendig. Da das Treffen dieses Punktes nicht ganz leicht ist, so überschreitet man denselben absichtlich ein wenig, misst den Ueberschuss mit titrirter Jodlösung zurück und erfährt so die Menge des unterschwefligsauren Natrons, welche zur Reduction des Eisenoxyds erforderlich ist. Die Reaction verläuft nach dem Schema $Fe_2\,Cl_3 + Na\,O, S_2\,O_2 = 2\,Fe\,Cl + Na\,O, S_4\,O_5 + Na\,Cl$, der Zusatz der geringen Menge Kupfervitriol erleichtert und beschleunigt dieselbe, indem das Salz — abwechselnd zu Oxydulsalz werdend, welches das Eisenoxydsalz sofort unter Wiedererzeugung von schwefelsaurem Kupferoxyd reducirt — als die Reduction übertragender Körper wirkt. Bildet sich zuletzt auch durch den Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons Kupferoxydulsalz, so tritt dadurch keine Ungenauigkeit ein, weil dieses eben so viel Jodlösung entfärbt, als das unterschwefligsaure

*) Das unterschwefligsaure Natron ist zuerst von Scherer (Gel. Anz. der K. Bayerischen Akademie vom 31. August 1859), später von Kremer und Landolt (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 214) angewandt worden; die Methode von Oudemans jr. findet sich Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 129, — eine sie verwerfende Kritik in Mohr's Lehrb. d. Titrirmethode, 3. Aufl., S. 291, eine Antikritik von Oudemans Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 342, — eine Beurtheilung der Methode von C. Balling daselbst 9. 99.

Natron, dem es seine Entstehung verdankt. — Da die Methode nur dann richtig ist, wenn die Flüssigkeit klar bleibt, d. h. wenn sich weder Kupferrhodanür noch Kupferjodür oder Schwefel ausscheidet, so muss man auf die Einhaltung der richtigen Mengen der zuzusetzenden Reagentien, sowie auf genügende Verdünnung alle Sorgfalt verwenden.

Ausführung. Dieselbe kommt insofern mit der der Methode β überein, als man am bequemsten die Lösung des unterschwefligsauren Natrons auf eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte stellt, sie dann auf eine Eisenchlorid- oder Eisenoxyd-Lösung von unbekanntem Gehalte wirken lässt und so den Eisengehalt der letzteren findet.

Man gebraucht 1) eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, 2) eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt (in Betreff beider vergleiche die Methode β), 3) eine Lösung von Kupfervitriol, 1 Grm. in 100 CC. Wasser enthaltend, 4) eine Lösung von Rhodankalium, 1 Grm. in 100 CC. Wasser enthaltend, 5) eine Auflösung von Jod in Jodkalium, deren Jodgehalt nicht genau bekannt zu sein braucht; sie enthalte etwa 5 bis 6 Grm. freies Jod im Liter (vergl. §. 146. 3), 6) dünnen Stärkekleister.

Man lässt zunächst von der Jodlösung auf eine abgemessene Menge der Lösung des unterschwefligsauren Natrons wirken, nachdem man diese mit Stärkekleister versetzt hat (§. 146. 3), um so die Beziehung zwischen beiden Lösungen zu erfahren, bringt dann 10 oder 20 CC. der Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt in ein Becherglas, fügt 2 CC. concentrirte Salzsäure, 100 bis 150 CC. Wasser, 3 CC. der Kupfervitriollösung und 1 CC. der Rhodankaliumlösung hinzu, lässt von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons einfliessen, bis eben Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, und fügt dann ohne Säumen Stärkekleister und aus einer zweiten Bürette Jodlösung zu, bis die Jodamylum-Reaction eben eingetreten ist. Nachdem man das der verbrauchten Jodlösung entsprechende Volum der Lösung von unterschwefligsaurem Natron von dem im Ganzen verbrauchten abgezogen hat, erfährt man das zur Reduction der bekannten Eisenoxydmenge erforderliche Volum derselben. — Lässt man nun in gleicher Weise das unterschwefligsaure Natron etc. auf eine Eisenoxydlösung von unbekanntem Gehalte an Eisen, und zwar unter einigermaassen ähnlichen Umständen, wirken, so ergibt sich dessen Menge wie in β.

Die Methode zeichnet sich dadurch aus, dass sie sehr rasch zum Ziele führt, auch sind ihre Resultate, wenn sie auch denen der Methoden α und β in Genauigkeit nachstehen, doch namentlich für manche technische Zwecke noch genügend.

Anhang zu den §§. 112 und 113.

Ausser den in den §§. 112 und 113 beschriebenen Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Eisens sind noch viele andere, namentlich indirecte Methoden theils früher, theils in neuerer Zeit vorgeschlagen worden. Da dieselben vor den ausführlich mitgetheilten entweder keine Vorzüge bieten oder nur beschränkte Anwendung finden können, so sehe ich davon ab, dieselben ausführlich zu beschreiben, und beschränke mich darauf, die wichtigsten derselben ganz kurz mitzutheilen.

1. Methode von Fuchs*). Man kocht die das Eisen als Oxyd enthaltende, mit Salzsäure versetzte, salpetersäurefreie Lösung mit gewogenen Streifen metallischen Kupfers, bis die Lösung hellgrün geworden, und bestimmt die Eisenmenge aus dem Gewichtsverlust des Kupfers ($Fe_2Cl_3 + 2\,Cu = 2\,FeCl + Cu_2Cl$). Die Methode liefert nur bei sehr sorgfältiger Abschliessung der Luft befriedigende Resultate. Die Umstände, unter welchen sie am besten gelingt, sind in neuerer Zeit von J. Löwe und von König studirt worden, und sollen dieselben im speciellen Theile bei der „Analyse der Eisenerze“ ausführlich mitgetheilt werden.
2. Man fällt die das Eisen als Oxyd enthaltende, von Metallen der fünften und sechsten Gruppe, sowie von anderen Schwefelwasserstoff zersetzenden Substanzen freie Lösung mit einem Ueberschuss von klarem Schwefelwasserstoffwasser unter Vermeidung alles Erwärmens, bestimmt den nach einigen Tagen abgeschiedenen Schwefel und berechnet daraus das Eisenoxyd nach der Formel ($Fe_2O_3 + HS = 2\,FeO + HO + S$) (H. Rose). — Resultate genau, vergleiche auch Delffs**).
3. Man versetzt die das Eisen als Oxydul enthaltende Lösung mit Natriumgoldchlorid im Ueberschuss, verschliesst die Flasche und bebestimmt das ausgeschiedene reducirte Gold. $6\,FeCl + AuCl_3 = 3\,Fe_2Cl_3 + Au$ (H. Rose).

§. 114.

Anhang zur vierten Gruppe.

7. Uranoxyd.

Enthält die Verbindung, in welcher das Uranoxyd bestimmt werden soll, keine anderweitige feuerbeständige Substanz, so lässt sich dieselbe häufig durch blosses Glühen in Oxyduloxyd (UrO, Ur_2O_3) verwandeln. — Bei Anwesenheit von Schwefelsäure bringe man zuletzt kleine Mengen von kohlensaurem Ammon in den Tiegel.

*) Journ. f. prakt. Chem. 17. 160.

**) Chem. Centralbl. 1856. 839.

Lässt sich diese Methode nicht anwenden, so fällt man die Uranlösung (welche — wenn sie Oxydul enthält — erst mit Salpetersäure erwärmt wird, bis das Oxydul in Oxyd übergegangen ist), nachdem man sie in einer Platin- oder Porzellanschale fast zum Sieden erhitzt hat, mit Ammon, welches nur in geringem Ueberschuss zugesetzt wird. Der entstehende gelbe Niederschlag, wasserhaltiges Uranoxyd-Ammon, wird heiss abfiltrirt und — um milchiges Durchlaufen zu vermeiden — mit einer verdünnten Auflösung von Salmiak ununterbrochen ausgewaschen. Nach dem Trocknen glüht man denselben nach §. 53. Um sicher zu sein, reines Oxyduloxyd zu erhalten, glüht man den Tiegel längere Zeit schief liegend und unbedeckt, bedeckt ihn dann noch während des Glühens, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt (Rammelsberg).

Enthält die Lösung, aus welcher das Uranoxyd gefällt werden soll, andere Basen (alkalische Erden, selbst Alkalien), so fällt das Uranoxydammon nicht frei von denselben nieder. Man hat daher die Maassregeln anzuwenden, welche im fünften Abschnitte beschrieben werden sollen.

Eine gute Controle der Reinheit und zugleich der richtigen Zusammensetzung des Uranoxyduloxyds liefert seine Reduction zu Uranoxydul (UrO), welche man niemals unterlassen sollte, zumal Péligot das Oxyduloxyd nicht stets von gleichem Sauerstoffgehalte fand. Man vollbringt dieselbe in der beim Kobalt (§. 111. 1.) beschriebenen Weise mittelst Wasserstoffgases, hat aber zu beachten, dass sie bei grösseren Mengen erst nach wiederholten Glühungen im Wasserstoffstrom, zwischen denen man mit einem Platindraht umrührt, vollständig ist. Während des Erkaltens verhüte man durch Verstärkung des Wasserstoffstromes die drohende Wiederoxydation des Oxyduls. Durch starkes Glühen benimmt man demselben die Eigenschaft, sich an der Luft zu entzünden. — Soll der Abdampfungsrückstand einer salzsauren Uranoxydlösung durch Wasserstoff reducirt werden, so glüht man ihn, um Verflüchtigung geringer Mengen von Uranoxychlorid zu vermeiden, in der Wasserstoffatmosphäre längere Zeit gelinde und dann erst stark. — Von Phosphorsäure lässt sich das Uranoxyd trennen, indem man die Verbindung mit Cyankalium und kohlensaurem Natron schmelzt. Beim Auslaugen erhält man die Phosphorsäure in Lösung, während das Uran als Oxydul zurückbleibt. Knop und Arendt*) bedienten sich dieser Methode.

Das Uranoxyduloxyd, welches im Aeq. = 210,2 enthält 178,2 Uran und 32 Sauerstoff, besteht in 100 Thln. aus 84,77 Ur und 15,23 O, — das Uranoxydul besteht im Aeq. = 67,4 aus 59,4 Ur und 8 O, oder in 100 Thln. aus 88,13 Ur und 11,87 O.

*) Chem. Centralbl. 1856. 773.

Das Uran lässt sich nach Belohoubeck*) auch maassanalytisch bestimmen und zwar dadurch, dass man die Lösung des schwefelsauren oder essigsauren Uranoxyds mit Zink reducirt, was ganz wie beim Eisenoxyd (§. 113. 3. a.) zu bewirken ist. Da man an der Farbe kein sicheres Kriterium der Beendigung der Reduction hat, so muss man sich durch längere Dauer der Einwirkung des Zinks Beruhigung verschaffen. Nach Belohoubeck genügt zur Reduction kleinerer Mengen von Uranoxyd 1/4, zur Reduction grösserer 1/2 Stunde. Die mit Wasser verdünnte und mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Uranoxydullösung wird alsdann mit Chamäleonlösung, deren Wirkungswerth man nach §. 112. 2. festgestellt hat, versetzt bis zur eintretenden Röthung. Der Endpunkt lässt sich sehr leicht erkennen.

Nach Belohoubeck gelingt die Bestimmung auch in salzsaurer Lösung; nach den hier gemachten Erfahrungen treten aber — wenigstens bei Anwesenheit etwas grösserer Salzsäuremengen — dieselben Uebelstände ein, welche man beim Titriren Salzsäure enthaltender Eisenoxydullösungen beobachtet (vergl. S. 281. γ).

Da beim Ueberführen des Uranoxyduls in Uranoxyd 2 Aeq. des ersteren 1 Aeq. Sauerstoff aufnehmen, also eben so viel wie 2 Aeq. Eisenoxydul, wenn solche in Oxyd übergehen, so ergibt sich, dass man beim Umrechnen des Eisentitres der Chamäleonlösung auf Urantitre für je 28 Thle. Eisen 59,4 Thle. Uran zu setzen hat.

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd, (Palladiumoxydul).

§. 115.

1. Silberoxyd.

a. Auflösung.

Die Verbindungen des Silbers, welche in Wasser unlöslich sind, sowie metallisches Silber, werden am besten in Salpetersäure gelöst, wenn sie darin auflöslich sind. In der Regel genügt verdünnte, Schwefelsilber erfordert concentrirtere Säure. Die Auflösung nimmt man am besten in einem — bei eintretender Gasentwickelung schief zu legenden — Kolben und erforderlichen Falles unter Erhitzen vor. Wurde metallisches Silber oder Schwefelsilber gelöst, so erhitzt man zuletzt zum gelinden Sieden, um die salpetrige Säure zu entfernen. — Chlor-, Brom- und Jodsilber werden weder von Wasser noch von Salpetersäure aufgenommen; um das in den zwei ersten enthaltene Silber in Lösung zu bringen,

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 120.

übergiesst man sie, am besten im geschmolzenen Zustande, mit Wasser, legt ein Stückchen reines Cadmium, Zink oder Eisen darauf und setzt etwas verdünnte Schwefelsäure zu. Nach erfolgter Reduction wird der erhaltene Silberschwamm erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und zuletzt in Salpetersäure gelöst. Zum Behufe ihrer Analyse ist es jedoch nicht nöthig, die genannten Verbindungen in Auflösung zu bringen, wie sogleich gezeigt werden wird.

b. Bestimmung.

Das Silber kann nach §. 82 als *Chlorsilber*, *Schwefelsilber*, *Cyansilber* oder *im metallischen Zustande* bestimmt werden. Ausserdem wendet man häufig zu seiner Bestimmung maassanalytische Methoden an.

Man kann verwandeln in

1. Chlorsilber:

Alle Silberverbindungen ohne Ausnahme.

2. Schwefelsilber, 3. Cyansilber:

Alle in Wasser oder Salpetersäure löslichen Silberverbindungen.

4. Metallisches Silber:

Silberoxyd und einige seiner Verbindungen mit leicht flüchtigen Säuren, ferner die Salze mit organischen Säuren, Chlor-, Brom- und Schwefelsilber, sowie schwefelsaures Silberoxyd.

Die Methode 4. wird, namentlich in ihrer Ausführung auf trocknem Wege, wo sie angeht, als die bequemste gern angewendet. Die Methode 1. ist die gewöhnlichste, 2. und 3. dienen meistens nur bei Scheidungen des Silberoxyds von anderen Basen.

Die Bestimmung des Silbers mittelst Maassanalyse nach der Gay-Lussac'schen Methode ist die in den Münzstätten gebräuchliche. — Die maassanalytische Methode von Pisani eignet sich namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Silbermengen, die von H. Vogel soll speciell der photographischen Praxis dienen. — Die Bestimmung des Silbers durch Cupellation wird im speciellen Theile bei der Analyse des Bleiglanzes beschrieben werden.

1. *Bestimmung des Silbers als Chlorsilber.*

a. Auf nassem Wege.

Man erhitzt die ziemlich verdünnte und mit etwas Salpetersäure versetzte Silberlösung in einem Becherglase auf etwa 70° C. und setzt unter häufigem Umrühren nach und nach Salzsäure zu, bis ein weiterer Zusatz keinen Niederschlag mehr bewirkt. Ein grösserer Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, da das Chlorsilber in Salzsäure nicht absolut unlöslich ist. Man setzt das Erwärmen — unter Vermeidung des Einflusses von directem Sonnenlicht — fort, bis der Niederschlag

sich vollkommen abgesetzt hat, giesst alsdann zuerst die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter, spült mit Hülfe von heissem Wasser, dem man etwas Salpetersäure zusetzt, das Chlorsilber vollständig darauf, wäscht es zuerst mit salpetersäurehaltigem, zuletzt mit reinem heissem Wasser aus, trocknet scharf, bringt den Inhalt des ~~Tiegels~~ so vollständig als möglich in ein Uhrglas, äschert dann das Filter in einem nicht zu grossen gewogenen Porzellantiegel ein, behandelt die Asche — welche immer etwas metallisches Silber enthält — mit einigen Tropfen Salpetersäure in der Wärme, fügt einige Tropfen Salzsäure zu, verdampft die geringe Menge Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne, bringt das Chlorsilber, in Betreff der letzten Theilchen mit Hülfe eines Haarpinsels, in den Porzellantiegel, erhitzt vorsichtig, bis es am Rande zu schmelzen anfängt, lässt erkalten und wägt.

Um nun die angeschmolzene Masse, ohne den Tiegel zu verletzen, herauszubringen, legt man ein Stückchen Eisen oder Zink auf das Chlorsilber und übergiesst mit ganz verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Nach beendigter Reduction lässt sich der Tiegel leicht reinigen.

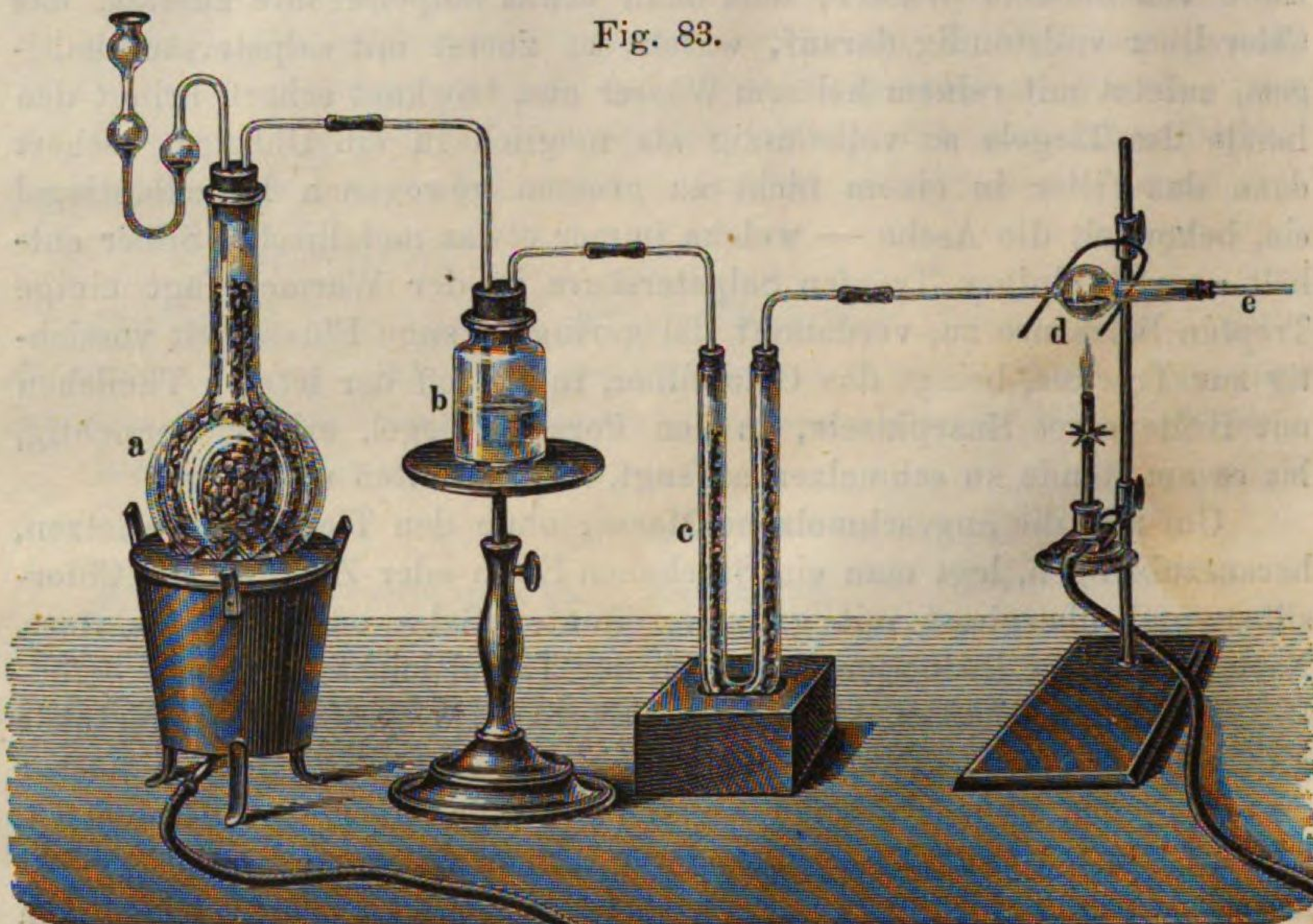
Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 82. Die Methode gibt sehr genaue Resultate, sofern nicht etwa grössere Mengen solcher Salze zugegen sind, in deren Lösungen das Chlorsilber etwas löslich ist, vergl. §. 82. Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, ist es zweckmässig, die klaren Filtrate mit Schwefelwasserstoff zu prüfen, bevor man sie weggiesst.

b. Auf trocknem Wege.

Diese Methode, obgleich auch bei anderen Verbindungen anwendbar, dient in der Regel nur zur Analyse des Brom- oder Jodsilbers. Man bringt zu diesem Behufe die zu analysirende Verbindung in die Kugel einer Kugelröhre, schmelzt sie darin, wägt und leitet reines und trocknes Chlorgas in ganz langsamem Strome darüber. Dem Apparat (Fig. 83 a. f. S.) gibt man folgende Einrichtung: *a* ist ein Chlorentwickelungsapparat, *b* enthält concentrirte Schwefelsäure, *c* Chlorcalcium, *d* ist die das Jod- oder Bromsilber enthaltende Kugelröhre, *e* führt das entweichende Chlor mittelst eines Kautschukschlauchs ins Freie oder in einen Kalkhydrat enthaltenden Ballon. Wenn die Chlorentwickelung eine Zeit lang im Gange ist, erhitzt man den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und erhält ihn darin eine Viertelstunde, während man die geschmolzene Masse dann und wann in der Kugel ein wenig bewegt. Nach Hinwegnahme der Röhre und nach dem Erkalten hält man sie schief, damit das Chlorgas durch Luft verdrängt werde, und wägt. Man leitet alsdann nochmals, wie oben, über die geschmolzene Masse einige Minuten lang Chlor und wägt wiederum. Blieb das Gewicht unverändert, so ist der Versuch für die gewöhnlichen Fälle beendigt. Soll der höchste Grad der Genauigkeit erreicht werden, so erhitzt man das Chlorsilber nochmals zum Schmelzen, während man —

um die vom geschmolzenen Chlorsilber absorbirten Spuren Chlor auszutreiben — einen langsamen Strom reinen, trocknen, kohlensauren Gases

Fig. 83.



durch die Röhre leitet. Nachdem solche erkaltet ist, hält man sie, um die Kohlensäure durch Luft zu verdrängen, eine Zeit lang schief und wägt schliesslich.

2. *Bestimmung des Silbers als Schwefelsilber.*

Das Silber kann man aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff, sowie aus neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium vollständig niederschlagen, aber es setzt sich nur dann klar und rasch ab, wenn die Flüssigkeit etwas freie Säure (z. B. etwas Salpetersäure) oder ein Salz, z. B. ein salpetersaures Alkali, enthält. Soll mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, so kann man sich bei kleinen Mengen von Silber eines frisch bereiteten, völlig klaren Schwefelwasserstoffwassers bedienen; bei grösseren Quantitäten leitet man in die mässig verdünnte, nicht zu saure Lösung gewaschenes Schwefelwasserstoffgas. Nach erfolgter Ausfällung und nachdem sich bei Luftabschluss das Schwefelsilber vollständig abgesetzt hat, bringt man dasselbe auf ein gewogenes Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 82. Diese Methode gibt bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. — Man trage Sorge, bei der Filtration die Luft möglichst abzuhalten und die Arbeit schnell zu vollführen, damit sich aus dem Schwefelwasserstoffwasser kein Schwefel niederschlage, wodurch das Gewicht des Schwefelsilbers zu hoch ausfal-

len würde. — Fürchtet man eine Verunreinigung mit einer geringen Menge Schwefel, so behandelt man den getrockneten Niederschlag auf dem Filter wiederholt mit reinem Schwefelkohlenstoff, bis der zuletzt ablaufende, auf einem Uhrglase verdampft, keinen Rückstand mehr lässt, trocknet und wägt.

In eben beschriebener Weise darf das Schwefelsilber jedoch nur dann gewogen werden, wenn man überzeugt sein kann, dass sich mit demselben kein Schwefel oder nur eine geringe Menge desselben niedergeschlagen hat. Enthält dagegen der Niederschlag viel freien Schwefel, wie dies der Fall sein würde, wenn in der Flüssigkeit Untersalpetersäure, Eisenoxyd oder eine andere den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz vorhanden gewesen wäre, so ist es am einfachsten, den Niederschlag nach H. Rose's Vorschlag*) in metallisches Silber zu verwandeln. Man bringt ihn zu dem Ende in einen gewogenen Porzellantiegel, fügt die Filterasche hinzu und erhitzt im Wasserstoffstrome zum Rothglühen, indem man sich des in §. 108 beschriebenen Apparates (Fig. 79) bedient. — Resultate genau.

Sollte der fragliche Apparat nicht zu Gebote stehen, so spritze man das schwefelhaltige Schwefelsilber nach völligem Auswaschen vorsichtig und ohne das gewogene Filter zu verletzen in eine Porzellanschale, erhitze es ein bis zwei Mal mit einer mässig starken Lösung von reinem schwefligsaurem Natron, bringe das nunmehr von beigemengtem Schwefel befreite Schwefelsilber wieder auf dasselbe Filter, wasche gut aus, trockne und wäge (J. Löwe**); oder man behandele das Schwefelsilber sammt der Asche des Filters mit mässig verdünnter chlorfreier Salpetersäure bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Zersetzung (bis der ungelöste Schwefel rein gelb erscheint), filtrire, wasche gut aus und verfahre nach 1. a.

3. *Bestimmung des Silbers als Cyansilber.*

Man versetzt die neutrale Silberlösung mit Cyankalium, bis sich der entstandene Niederschlag von Cyansilber wieder gelöst hat, fügt alsdann Salpetersäure in geringem Ueberschuss zu und erwärmt eine Zeit lang gelinde. Eine freie Säure enthaltende Silberlösung ist durch Kalilauge oder kohlensaures Natron zu neutralisiren, bevor man Cyankalium zufügt. Das abgeschiedene Cyansilber sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 82. — Die Resultate sind genau.

4. *Bestimmung als metallisches Silber.*

a. Auf trocknem Wege.

Hat man Silberoxyd, kohlensaures Silberoxyd etc., so glüht man ganz einfach in einem Porzellantiegel bis zu erfolgter Reduction. Bei

*) Pogg. Annal. 110. 139. **) Journ. f. prakt. Chem. 77. 73.

Salzen mit organischen Säuren ist es zweckmässig, das erste Erhitzen im bedeckten Tiegel vorzunehmen; alsdann nimmt man den Deckel ab und erhitzt stärker, bis alle Kohle verbrannt ist. Eigenschaften des Rückstandes §. 82. Die Methode gibt bei Silberoxyd etc. absolut genaue Resultate. Bei Salzen mit organischen Säuren bekommt man nicht selten ein Unbedeutendes zu viel in Folge eines Kohlegehaltes des reducirten Silbers.

Will man Chlor-, Brom- oder Schwefelsilber behufs ihrer Analyse in metallisches Silber überführen, so erhitzt man gewogene Mengen in einem Strome reinen, trockenen Wasserstoffgases zum Rothglühen, bis das Gewicht constant bleibt. Die Glühung kann in einem Porzellantiegel oder in einer Kugelröhre ausgeführt werden. Im ersteren Falle bedient man sich des Apparates, welcher in §. 108 beschrieben und in Fig. 79 abgebildet ist, im letzteren eines Apparates, wie ihn Fig. 83 auf S. 300 darstellt; der Chlorentwickelungsapparat wird dann durch einen reines und trocknes Wasserstoffgas (§. 64. 14.) liefernden Apparat ersetzt. Nach dem Erkalten nimmt man die Kugelröhre ab, hält schief, damit das Wasserstoffgas durch Luft verdrängt wird, und wägt. — Die Resultate sind ganz genau. — Jodsilber lässt sich auf diese Weise nicht reduciren.

b. Auf nassem Wege.

Man verdampft zunächst die Silberlösung, falls sie wie gewöhnlich eine salpetersaure ist, unter Zusatz von Schwefelsäure, bis sämmtliche Salpetersäure ausgetrieben ist, löst das schwefelsaure Silberoxyd in heissem Wasser auf und bringt in die zweckmässig in einem gewogenen Porzellantiegel enthaltene Lösung ein Stäbchen Cadmium. Die Reduction des Silbers erfolgt rasch, das ausgeschiedene Metall lässt sich leicht vom Cadmium entfernen und zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen. Man erwärmt dieselbe mit der sauren Flüssigkeit, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, wäscht durch Decantation mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht. Resultate genau (A. Classen*). Das Cadmium verdient nur deswegen dem Zink vorgezogen zu werden, weil dieses meist beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure Blei hinterlässt.

5. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

1. Gay-Lussac's Verfahren.

Diese Methode, welche Gay-Lussac an die Stelle der Silberprüfung durch Cupellation setzte und in allen ihren Einzelheiten aufs Genaueste erforschte, findet sich ausführlich beschrieben in „Gay-Lussac, voll-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 402. Die von Millon und Commaille (Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 212) angegebene Methode, das Silber mittelst Kupferchlorür-Ammoniaks auszufällen, ist nach Stas (daselbst 6. 426) und ebenso nach meinen Erfahrungen nicht empfehlenswerth.

ständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, deutsch bearbeitet von J. Liebig, Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn." Eine vortreffliche, in alle Details eingehende kritische Arbeit über das genannte Verfahren hat J. G. Mulder geliefert in seinem Buche „Die Silberprobirmethode", ins Deutsche übersetzt von D. Chr. Grimm, Leipzig bei J. J. Weber, 1859. Ich theile das Verfahren hier nur soweit mit, als es für den Gebrauch in chemischen Laboratorien erforderlich ist, und setze dabei nur den Besitz der gewöhnlichen Messapparate etc. voraus. Ich werde, soweit es unter diesen Voraussetzungen möglich ist, alle die Erfahrungen berücksichtigen, durch welche Mulder diese genaueste aller maassanalytischen Methoden noch geschärft hat.

a. Erfordernisse.

α. Kochsalzlösung. Man glüht zerriebenes, chemisch reines Chlornatrium, sei es künstlich dargestelltes, sei es reines Steinsalz, mässig (nicht bis zum Schmelzen*), und löst 5,4202 Grm. in destillirtem Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit, bei 16° C. gemessen, auf. 100 CC. dieser Lösung, bei derselben Temperatur gemessen, enthalten alsdann eine 1 Grm. Silber äquivalente Menge Kochsalz. — Die Lösung wird in einer reinen Stöpselflasche aufbewahrt und vor dem Gebrauch umgeschüttelt.

β. Zehntel-Kochsalzlösung. Man bringt 50 CC. der in α. genannten Kochsalzlösung in einen 500 CC. fassenden Messkolben, füllt diesen bis zur Marke mit destillirtem Wasser an und schüttelt. Jeder CC. dieser Zehntellösung entspricht 0,001 Grm. Silber. Die Messungen haben bei 16° C. zu geschehen. In Betreff der Aufbewahrung gilt das in α. Gesagte.

γ. Zehntel-Silberlösung. Man löst 0,5 Grm. chemisch reines Silber**) in 2 bis 3 CC. reiner Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. und

*) Beim Schmelzen nimmt Kochsalz, sofern die Flamme irgend darauf wirken kann, alkalische Reaction an, indem durch Einwirkung von Wasserdampf und Kohlensäure etwas Chlorwasserstoff entweicht und etwas kohlensaures Natron entsteht.

**) Zur Darstellung desselben empfiehlt Stas, „Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen etc.", übersetzt von Aronstein, Leipzig 1867, S. 32. 40. 113, Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 426, folgende Methode: Schmelze rohes kupferhaltiges salpetersaures Silberoxyd (um etwa vorhandenes salpetersaures Platinoxyd zu zersetzen), löse in verdünntem wässerigem Ammoniak, lasse 48 Stunden lang stehen, filtrire und verdünne, so dass die Flüssigkeit nicht mehr als 2 Proc. Silber enthält. Versetze nunmehr mit einer Lösung von schwefligsaurem Ammon im Ueberschuss (die erforderliche Menge ermittelt man durch eine vorläufige Probe im Kleinen; sobald nach genügendem Erhitzen die blaue Lösung vollkommen entfärbt ist, kann man sicher sein, die genügende Menge schwefligsauren Ammons zugesetzt zu haben), erwärme im Wasserbade auf 60 bis 70° C., wodurch alles Silber als Metallpulver niedergeschlagen wird, lasse erkalten und wasche durch Decantation mit verdünntem wässerigem Ammoniak, bis die zuletzt abgegossene Lösung kein Kupfer und keine Schwefelsäure mehr enthält. Man digerirt jetzt das Silberpulver noch mehre Tage hindurch mit concentrirtem wässerigem

verdünnt die Lösung mit Wasser genau zu 500 CC. Flüssigkeit, bei 16° C. gemessen. — Jeder CC. enthält somit 0,001 Grm. Silber. — Die Lösung wird in einer gut schliessenden Stöpselflasche und gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrt.

δ. Probirflaschen. Es sind dies Flaschen von farblosem Glase, reichlich 200 CC. fassend, durch einen sorgfältig eingeriebenen, nach unten in eine Spitze auslaufenden Glasstöpsel verschliessbar. Die Flaschen passen in inwendig geschwärzte Kapseln, welche bis zum Halse der Flasche reichen. Um auch diesen gegen Lichteinwirkung zu schützen, bedeckt man ihn mit einer Decke von schwarzem Zeuge.

b. Princip.

Kennt man den Wirkungswerth einer Kochsalzlösung, d. h. ihre Fähigkeit, eine gewisse bekannte Menge Silber, sagen wir 1 Grm. Silber, als Chlorsilber auszufällen, so ist man im Stande, mit Hülfe derselben eine unbekannte Menge Silber zu bestimmen; denn gebrauchen wir zur Ausfällung desselben eben so viel Kochsalzlösung, als wir zu 1 Grm. gebraucht haben, so ist die unbekannt gewesene Menge Silber gleich 1 Grm., gebrauchen wir dagegen mehr oder weniger, so ist der ermittelte Silbergehalt höher oder niedriger als 1 Grm. und zwar um eine der mehr oder weniger verwendeten Kochsalzmenge proportionale Grösse.

Untersucht man, ob 1 Aeq. in Wasser gelöstes Chlornatrium 1 Aeq. in Salpetersäure gelöstes Silber wirklich genau und vollständig ausfällt, so findet man, dass dies nicht der Fall ist*). Die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit gibt vielmehr alsdann einen geringen Niederschlag, sowohl wenn man ein wenig Kochsalzlösung, als auch wenn man ein wenig Silberlösung zufügt, wie dies Mulder a. a. O. aufs Genaueste nachgewiesen hat. Den Wirkungswerth einer Kochsalzlösung im oben gebrauchten Sinne kann man daher nicht aus ihrem Kochsalzgehalt berechnen, indem man für 1 Aeq. Chlornatrium 1 Aeq. Silber in Rechnung bringt, sondern man kann ihn nur durch den Versuch finden. Mulder hat gezeigt, dass dabei die Temperatur sowie die Verdünnung von Einfluss ist, sowie dass diese Thatsache sich aus dem lösenden Einflusse erklärt, welchen das bei der Wechselzersetzung entstehende salpetersaure Natron auf das Chlorsilber ausübt. In der so gebildeten Lösung hat man sich NaO, NO_5, — $NaCl$ und AgO, NO_5 in einem gewissen Zustande des

Ammoniak, wäscht dann mit Wasser, trocknet und schmelzt unter Anwendung von Borax und Chilisalpeter als Flussmitteln.

*) Bei Anwendung von Bromnatrium oder Bromkalium anstatt des Chlornatriums würde bei Zusatz einer äquivalenten Menge Silberlösung vollständige Ausfällung erfolgen, weil das Bromsilber nicht wie das Chlorsilber in der überstehenden Flüssigkeit in geringem Grade löslich ist (Stas, Compt. rend. 67. 1107, Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 466).

Gleichgewichtes zu denken; kommt NaCl oder AgO, NO_5 hinzu, so wird dasselbe gestört und es erfolgt Ausscheidung von Chlorsilber.

Aus dieser interessanten Beobachtung folgt, dass, wenn man zu einer Silberlösung zuerst concentrirte, zuletzt tropfenweise Zehntel-Kochsalzlösung setzt, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, nunmehr bei Zusatz von Zehntel-Silberlösung wieder ein geringer Niederschlag erhalten wird; — und setzt man solche tropfenweise zu, bis der letzte Tropfen keine Trübung mehr bewirkt, so liefert nunmehr Zehntel-Kochsalzlösung einen geringen Niederschlag. Ermittelt man die Zahl der Tropfen von der einen und von der anderen Zehntellösung, welche erforderlich sind, um von dem einen Grenzpunkte zu dem anderen zu gelangen, so ergibt sich, dass man die gleiche Anzahl Tropfen gebraucht. Setzen wir demnach den Fall, wir hätten mit Zehntel-Kochsalzlösung ganz zu Ende titrirt und hätten nun 20 Tropfen*) Zehntel-Silberlösung gebraucht, bis wir mit dieser keine weitere Trübung mehr bekommen, so werden wir wieder 20 Tropfen Zehntel-Kochsalzlösung zusetzen müssen, um den Punkt zu erreichen, bei dem diese nicht mehr reagirt. Setzt man statt dieser 20 Tropfen nur 10 zu, so hat man den neutralen Punkt, wie ihn Mulder nennt, erreicht, d. h. den, bei welchem Silber- wie Kochsalzlösung gleich starke Niederschläge von Chlorsilber erzeugen.

Man kann nun als Ende der Reaction drei Punkte wählen; entweder a. den, bei welchem Kochsalz eben aufgehört hat, Silber zu fällen, oder b. den neutralen Punkt, oder c. den, bei welchem Silberlösung eben aufgehört hat, Kochsalz zu fällen. Welchen man aber auch wählen mag, man muss bei Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung und bei der Probe denselben wählen. Die Differenz, welche man erhält, wenn man einmal a., das andere Mal b. wählt, beträgt auf 1 Grm. Silber nach Mulder bei 16° C. etwa 0,5 Milligramme Silber, wählt man aber ein Mal a., das andere Mal c. als Grenze, wie dies das ursprüngliche Gay-Lussac'sche Verfahren gestattet, so steigert sich die Differenz auf 1 Milligramm.

Für unsern Zweck erscheint es als das Bequemste, ein für alle Mal den Punkt a., d. h. den, wobei Kochsalz eben keine Fällung mehr liefert, als den Endpunkt zu betrachten und die Silberlösung nie zum Zurücktitriren zu benutzen. Hat man den Punkt durch Zusatz einer zu grossen Menge Zehntel-Kochsalzlösung überschritten, so sind sonach 2 oder 3 CC. Zehntel-Silberlösung auf einmal zuzufügen. Man ermittelt dann den Endpunkt durch vorsichtigen Zusatz von Zehntel-Kochsalzlösung aufs Neue und zählt den Silbergehalt der zugesetzten Zehntel-Silberlösung der ursprünglich abgewogenen Silbermenge zu.

*) 20 Tropfen aus Mulder's Tropfapparat sind gleich 1 CC.

c. Ausführung des Verfahrens.

Dasselbe zerfällt, wie sich aus b. ergibt, in zwei Operationen, α. in die Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung, β. in das Probiren der zu prüfenden Silberlegirung.

α. Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung, d. h. ihres Vermögens, Silber als Chlorsilber auszufällen. — Man wägt 1,001 bis 1,003 Grm. chemisch reines Silber*) genau ab, bringt es in die Probirflasche, fügt 5 CC. vollkommen reine Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht hinzu und erhitzt die Flasche in geneigter Stellung auf einem Wasser- oder Sandbade bis zu vollständiger Lösung. Man entfernt jetzt die salpetrigen Dämpfe aus dem mit Flüssigkeit nicht erfüllten Theil der Flasche durch Einblasen, bringt dieselbe nach einigem Abkühlen in ein Wasserbecken, dessen Wasser eine Temperatur von 16° C. hat, und lässt sie darin so lange stehen, bis ihr Inhalt auf 16° C. erkaltet ist. Nachdem sie abgetrocknet, bringt man sie in ihre Hülse.

Man füllt jetzt die 100 CC.-Pipette mit der concentrirten Kochsalzlösung, lässt ihren Inhalt in die die Silberlösung enthaltende Probirflasche ausfliessen**), dreht den mit Wasser befeuchteten Glasstöpsel ein, bedeckt den Hals der Flasche mit der hinzugehörigen Kappe von schwarzem Zeuge und schüttelt ohne Säumen tüchtig, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat und die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. — Man nimmt jetzt den Stöpsel von der Flasche, reibt denselben — um alle Chlorsilbertheilchen zu entfernen — am Hals der Flasche ab, dreht ihn wieder ein und sorgt durch geschicktes Aufschwenken der Flüssigkeit, dass alles Chlorsilber von den oberen Wandungen nach unten gespült wird. Nach kurzer Ruhe nimmt man den Stöpsel wieder ab und setzt aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette Zehntel-Kochsalzlösung in kleinen Portionen in der Art zu, dass man die Tropfen gegen den unteren Theil des Halses der schief gehaltenen Flasche auffallen lässt. Hat man nach obiger Angabe 1,001 bis 1,003 Grm. Silber abgewogen, so können die Portionen der Zehntel-Kochsalzlösung anfangs $^1/_2$ CC. sein. Nach jedem Zusatz hebt man die Flasche etwas aus der Hülse, beobachtet die Stärke des entstandenen Niederschlages, schüttelt, bis die Flüssigkeit klar geworden, und verfährt überhaupt wie eben angegeben, bevor man eine neue Menge Kochsalzlösung zutröpfeln lässt. Je schwächer der zuletzt entstandene Niederschlag, um so kleinere Mengen setzt man zu, gegen Ende immer nur je 2 Tropfen; auch liest man ganz zuletzt vor jedem neuen Zusatz den Stand der Flüssigkeit in der Bürette ab. Geben die letzten 2 Tropfen keinen Niederschlag mehr, so ist der zuvor bemerkte Stand der Bürette der richtige.

*) Vergl. die Anmerkung auf S. 303.

**) Es ist dabei dringend anzurathen, die über die Marke gefüllte Pipette einzuspannen, bevor man die Flüssigkeit zunächst bis zur Marke und schliesslich ganz ablaufen lässt, da sonst die Abmessungen nicht hinlänglich genau sind.

Hätte man zufällig den Punkt überschritten, ohne die Menge der Kochsalzlösung genau bemerkt zu haben, so setze man 2 bis 3 CC. der Zehntel-Silberlösung (deren Silbergehalt der erst abgewogenen Silbermenge zuzuzählen ist) zu und suche den Punkt nunmehr durch vorsichtigeren Zusatz von Zehntel-Kochsalzlösung genau zu erreichen.

Sobald man ihn genau getroffen hat, kennt man den Wirkungswerth der Kochsalzlösung. Man berechnet denselben alsdann anf 1 Grm. Silber.

Gesetzt wir hätten zu 1,002 Grm. Silber gebraucht 100 CC. der concentrirten und 3 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung, somit, auf concentrirte Kochsalzlösung berechnet, 100,3 CC., so finden wir durch den Ansatz

$$1{,}002 \text{ Silber} : 100{,}3 \text{ Kochsalzlösung} = 1{,}000 : x$$
$$x = 100{,}0998,$$

statt welcher Zahl man ohne irgend ein Bedenken 100,1 setzen kann. — Wir wissen also jetzt, dass 100,1 CC. der concentrirteren Kochsalzlösung, gemessen bei 16° C., genau 1 Grm. Silber vollständig ausfällen. Dies Verhältniss dient uns als Grundlage der Berechnung beim Probiren und ist eben so oft neu festzustellen, als irgend ein Grund zu der Annahme vorliegt, dass sich die Concentration der Kochsalzlösung geändert haben könnte.

β. Das Probiren der zu prüfenden Silberlegirung. — Man wägt von derselben eine solche Menge ab, dass darin etwa 1 Grm. Silber, besser einige Milligramme mehr, enthalten ist [von Münzen, welche aus 9 Thln. Silber und 1 Thl. Kupfer bestehen, somit etwa 1,115 bis 1,120*)], löst in der Probirflasche in 5 bis 7 CC. Salpetersäure und verfährt überhaupt genau und in Allem nach der in *α.* angegebenen Methode.

Setzen wir den Fall, wir hätten 1,116 Grm. der Legirung abgewogen und ausser den 100 CC. der concentrirten Kochsalzlösung noch 5 CC. der verdünnten, = 0,5 jener, gebraucht, wie viel Silber enthält die Legirung? Als Wirkungswerth der Kochsalzlösung gilt der oben beispielsweise angenommene.

Unsere Rechnung ist einfach folgende:

$$100{,}1 \text{ Kochsalzlösung} : 1{,}000 \text{ Silber} = 100{,}5 : x$$
$$x = 1{,}003996,$$

statt welcher Zahl man unbedenklich 1,004 setzen kann. — Man erkennt auf den ersten Blick, dass man zu letzterem Resultat auch durch folgende Betrachtung gelangt:

*) Beim Abwägen einer Legirung aus Silber und Kupfer hat man stets zu beachten, dass die Legirungen, welche nicht der Formel Ag_3Cu_4 entsprechen und somit einen Feingehalt von $\frac{718{,}67}{1000}$ haben, in der Masse nie vollkommen gleichmässig sind; so zeigen z. B. die Zaine, aus denen die Münzen geschlagen werden, in der Mitte öfters einen um 1,5 bis 1,7 Tausendtheile höheren Silbergehalt, als an den Kanten. Man nehme daher bei Prüfung von Legirungen Stückchen von verschiedenen Orten, um hierdurch der genannten Ungleichmässigkeit zu begegnen. Vollständig lässt sich die daraus hervorgehende Ungenauigkeit nur dadurch überwinden, dass man die Legirung einschmelzt und aus der tüchtig umgerührten Masse ein Theilchen zur Probe herausnimmt.

Zur Ausfällung des Silbers in der Legirung sind verbraucht 100,5 CC. Kochsalzlösung,

Zu 1 Grm. Silber sind nöthig 100,1 CC.

Die Differenz 0,4 CC.

drückt somit, bei der Annahme, dass 0,1 der concentrirten Kochsalzlösung (= 1 CC. der Zehntelkochsalzlösung) 1 Milligramm Silber entspricht, geradezu die Milligramme Silber aus, welche mehr als 1 Grm. vorhanden sind. — Ist nun auch diese Annahme, weil bei derselben in Betreff der 0,4 CC. Kochsalzlösung Wirkungswerth und Aequivalenz als gleichbedeutend angenommen sind, nicht absolut richtig, so kann sie doch ohne alles Bedenken gemacht werden, denn die daraus hervorgehenden Ungenauigkeiten sind, wie sich aus Obigem ergibt, verschwindend klein.

Um die genannte Methode genau ausführen zu können, muss man somit den Silbergehalt der Legirung bereits sehr annähernd kennen. Bei der Prüfung von in bekannter Währung geprägten Münzen ist dies der Fall, bei der Prüfung sonstiger Silberlegirungen aber häufig nicht. In letzterem Falle lässt man daher dem eigentlichen Probiren eine Annäherungsprobe vorausgehen. Man führt dieselbe aus, indem man $^1/_2$ Grm. oder bei silberarmen Legirungen 1 Grm. abwägt, sie in 3 bis 6 CC. Salpetersäure löst und dann von der in einer Quetschhahnbürette befindlichen Kochsalzlösung erst grössere, zuletzt kleinere Mengen zusetzt, bis durch die letzten Tropfen (welche deshalb auch nicht mitgerechnet werden) keine Trübung mehr entsteht. Die Operation wird in Betreff des Schüttelns etc. so ausgeführt, wie zuvor angegeben. — Gesetzt, man hätte 0,5 Grm. der Legirung abgewogen und 25 CC. der Kochsalzlösung gebraucht, so erfährt man (unter Beibehaltung des oben angenommenen Wirkungswerthes der Kochsalzlösung) durch den Ansatz:

$$100{,}1 \text{ Kochsalzlösung} : 1{,}000 \text{ Silber} = 25 : x,$$

dass in den 0,5 Grm. der Legirung 0,2497 Silber, oder in 1 Grm. der Legirung 0,4995 Silber enthalten ist. Man hat deshalb zur eigentlichen Probe etwa 2,008 Grm. der Legirung abzuwägen, nach dem Ansatze:

$$0{,}4995 : 1 = 1{,}003 : x \,.\, x = 2{,}008.$$

Dass diese Menge zur Auflösung nicht 5, sondern etwa 10 CC. Salpetersäure bedarf, versteht sich von selbst. — In Fällen, in denen es nicht auf den höchsten Grad der Genauigkeit ankommt, genügen bei vorsichtiger Ausführung der Annäherungsprobe schon deren Resultate, da sie den Silbergehalt auf $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ genau angeben.

Bei Legirungen, welche Schwefel enthalten, und bei solchen, die aus Gold und Silber bestehen und etwas Zinn enthalten, bedient sich Levol*) zum Auflösen der Proben der concentrirten Schwefelsäure, von welcher er etwa 25 Grm. anwendet. Die Probe wird damit bis zur Auflösung

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. 44. 347. — Journ. für prakt. Chem. 66. 382.

gekocht; nach einigem Erkalten operirt man mit der Flüssigkeit auf die gewöhnliche Weise. Da jedoch die concentrirte Schwefelsäure bei hohem Kupfergehalte nicht alles Silber löst, so digerirt Mascazzini*) die Probe, in der auch kleine Mengen von Blei, Zinn und Antimon neben Gold vorhanden sein können, zuerst mit möglichst wenig Salpetersäure, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln, setzt dann concentrirte Schwefelsäure zu, kocht, bis sich das Gold compact abgesetzt hat, fügt nach dem Erkalten Wasser zu und titrirt dann. — Enthält das Silber Quecksilber, so ist das oben beschriebene Verfahren ungenau, weil das Chlorsilber Quecksilberchlorid mit niederreisst. Bei geringen Quecksilbermengen vermeidet man den daraus entstehenden Fehler nach Levol dadurch, dass man essigsaures Ammon zufügt (zu einer Probe 25 CC. Ammoniak und 20 CC. Essigsäure). Der Grund der Wirkung des essigsauren Alkalis ist nach Debray**) der, dass dasselbe das Quecksilberchlorid zersetzt und somit die Verunreinigung des Chlorsilbers durch solches hindert. Bei grösseren Quecksilbermengen genügt der Zusatz des essigsauren Alkalis zur Erzielung genauer Resultate nicht, und Debray empfiehlt daher in solchen Fällen, die Probe durch viertelstündiges Glühen in einem kleinen Tiegel aus Gaskohle im Muffelofen zuerst vom Quecksilber zu befreien. Die Gegenwart anderer flüchtiger Metalle, wie Zink, ist bei dieser Operation kein Hinderniss.

II. Pisani's Methode***).

Die Grundlage dieses Verfahrens ist die folgende: Bringt man eine Auflösung von Jodstärke zu einer sehr verdünnten neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich Jodsilber und unterjodigsaures Silberoxyd. Die blaue Färbung verschwindet demnach und wird bei fortgesetztem Zusatze erst dann bleibend, wenn sich alles salpetersaure Silberoxyd in obiger Weise umgesetzt hat. Die verbrauchte Menge Jodstärkelösung ist somit proportional der Quantität des salpetersauren Silberoxyds. Bestimmt man daher den Wirkungswerth der Jodstärkelösung, indem man sie auf eine bestimmte Menge einer Silberlösung von bekanntem Gehalte einwirken lässt, so kann man mit jener alsdann unbekannte Silbermengen mit grosser Leichtigkeit ermitteln, vorausgesetzt, dass in der Silberlösung nicht gleichzeitig andere die Jodstärke zersetzende Substanzen zugegen sind. Ausser den gewöhnlichen Reductionsmitteln kommen hierbei namentlich folgende Salze in Betracht: Quecksilberoxyd- und Oxydulsalze, Zinnoxydulsalze, Antimonoxydsalze, arsenigsaure Salze, Eisen- und Manganoxydulsalze, sowie Goldchlorid; Blei- und Kupfersalze dagegen sind ohne Einwirkung auf Jodstärke.

*) Chem. Centralbl. 1857. S. 300.

**) Compt. rend. 70. 849. — Zeitschr. f. Chem. 1870. 349.

***) Annal. d. min. X. 83. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1856. 749.

Zur Darstellung der Jodstärke reibe man 2 Grm. Jod mit 15 Grm. Stärkemehl unter Zusatz von 6 bis 8 Tropfen Wasser innig zusammen und erhitze das etwas feuchte Gemisch in einem verschlossenen Kolben so lange im Wasserbade, bis die anfängliche blauviolette Farbe in eine dunkelblaugraue übergegangen ist (etwa 1 Stunde lang). Die so bereitete Jodstärke digerire man mit Wasser; sie löst sich darin vollständig zur tief blauschwarzen Flüssigkeit auf.

Den Wirkungswerth derselben bestimmt man, indem man sie auf 10 CC. einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wirken lässt, welche im Liter 1 Grm. reines Silber enthält, nachdem man zuvor letztere mit etwas reinem, gefälltem kohlensaurem Kalk vermischt hat. Die Concentration der Jodstärkelösung ist dann richtig, wenn man zu 10 CC. der Silberlösung etwa 50 bis 60 CC. gebraucht. Beim Zusatz derselben verschwindet anfangs die Farbe rasch, die Flüssigkeit wird durch Jodsilber gelblich. Man hört mit dem Zusatz auf, sobald die Flüssigkeit blaugrün ist. Der Punkt ist ziemlich leicht zu treffen und ein Fehler von 0,5 CC. bei dem geringen Wirkungswerthe der Jodstärkelösung ohne erheblichen Einfluss, denn er entspricht nur etwa 0,0001 Grm. Silber. Der kohlensaure Kalk lässt, ausserdem dass er die freie Säure abstumpft, auch den Farbenübergang deutlicher erkennen. — Zur Analyse einer Legirung von Silber und Kupfer löst man etwa 0,5 Grm. in Salpetersäure, verdünnt auf 100 CC., um die Farbe des Kupfers zu schwächen, sättigt 5 CC. dieser Lösung mit kohlensaurem Kalk und setzt Jodstärke zu bis zum Auftreten der Färbung. Oder man ermittelt sehr annähernd den Silbergehalt zuerst in 2 CC. der Lösung, fällt aus 50 CC. derselben mit titrirter Jodkaliumlösung den grössten Theil (etwa 99 Proc.) des Silbers und titrirt dann — ohne zu filtriren — den Rest des Silbers mittelst Jodstärke. Wenn die zu bestimmende Silbermenge 0,020 Grm. überschreitet, ist es stets besser, den letzteren Weg zu wählen. — Hat man Silber neben Blei in salpetersaurer Lösung, so fällt man zunächst das Blei mit Schwefelsäure, filtrirt, setzt kohlensauren Kalk zu, bis die freie Säure abgestumpft ist, filtrirt — sofern hierbei ein Niederschlag entsteht — nochmals, fügt mehr kohlensauren Kalk und dann Jodstärkelösung zu. — Sehr verdünnte Lösungen sind zu concentriren, so dass man immer nur mit 50 bis 100 CC. zu operiren hat. — Die Methode ist beachtenswerth und namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Silbermengen geeignet. Sie lieferte mir bei solchen ganz übereinstimmende und befriedigende Resultate. — Anstatt der tritrirten Jodstärkelösung kann man sich eben so gut einer verdünnten titrirten Auflösung von Jod in Jodkalium, unter Zusatz von Stärkelösung, bedienen (Field*), doch stören bei Verwendung einer solchen auch alle diejenigen Substanzen, welche Jodkalium unter Jodausscheidung zersetzen.

*) Chem. News II. 17.

H. Vogel*) hat die Pisani'sche Methode, hauptsächlich um eine für die photographische Praxis bequeme Silberbestimmungsmethode zu schaffen, in der Weise modificirt, dass er zu der Silberlösung, welche freie Säure enthalten kann, salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure (durch Vermischen von 1000 Grm. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. mit 1 Grm. Eisenvitriol zu bereiten) und Stärkelösung, dann titrirte Jodkaliumlösung setzt, bis bleibende Bläuung durch Jodamylum eintritt. Man erkennt, dass dies erst der Fall sein kann, wenn alles Silber, theils als Jodsilber, theils als jodsaures Silberoxyd gefällt ist. Die Fällung beruht auf den folgenden beiden Zersetzungen: $KJ + AgO, NO_5 = KO, NO_5 + AgJ$ und $6 J + 6 AgO, NO_5 = AgO, JO_5 + 5 AgJ$. Daraus folgt, dass in beiden Fällen 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Silber fällt. — Die Jodkaliumlösung wählt Vogel so, dass 1 CC. 0,01 Grm. Silber anzeigt, d. h. er löst 10 Grm. reines und trocknes Jodkalium zu 1023,4 CC. Flüssigkeit. — Nach meinen Erfahrungen empfiehlt sich die Methode zwar durch ihren raschen Verlauf, aber nicht durch Genauigkeit, denn man braucht zu gleichen Mengen Silberlösung erheblich schwankende Mengen Jodkaliumlösung, wenn man die Verhältnisse, unter denen beide auf einander wirken, namentlich die Concentration und die Menge freier Salpetersäure abändert, und es hängt dies offenbar mit der Bildung des in der sauren Flüssigkeit nicht ganz unlöslichen jodsauren Silberoxyds zusammen.

III. Methode, welche auf der Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd auf Chlornatrium bei Gegenwart von chromsaurem Kali beruht.

Diese Methode ist die Umkehr der Chlorbestimmungsmethode (§. 141. b. *α.*) und soll daher im Zusammenhange mit dieser besprochen werden.

§. 116.

2. Bleioxyd.

a. Auflösung.

Die Verbindungen des Bleioxyds sind kleinerentheils in Wasser löslich. Von den darin unlöslichen wird der grössere Theil, ebenso wie das reine Oxyd und das metallische Blei, von verdünnter Salpetersäure aufgenommen. (Wendet man die Säure zu concentrirt an, so erfolgt weder vollständige Zersetzung, noch vollständige Lösung, weil das salpetersaure Bleioxyd in concentrirter Salpetersäure unlöslich ist und sonach das zuerst gebildete die noch nicht angegriffenen Theile des zu lösenden Salzes schützt.) Die Löslichkeitsverhältnisse des Chlorbleies und schwefelsauren Bleioxyds siehe §. 83. Es ist zur Analyse dieser Verbindungen nicht

*) Pogg. Ann. 124. 347. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 227.

erforderlich, sie zuvor zu lösen, wie sogleich gezeigt werden wird. — Jodblei löst sich beim Erwärmen mit mässig verdünnter Salpetersäure leicht unter Abscheidung von Jod. Chromsaures Bleioxyd löst sich ohne Zersetzung nur in Kalilauge. Behufs der Analyse verwandelt man es am besten in Chlorblei (siehe unten).

b. Bestimmung.

Das Blei kann als *Bleioxyd*, *schwefelsaures Bleioxyd*, *chromsaures Bleioxyd*, *Schwefelblei*, *Chlorblei*, als *Bleioxyd* + *Blei*, als *metallisches Blei* und endlich durch Maassanalyse bestimmt werden.

Man kann zweckmässig verwandeln in

1. Bleioxyd:

a. *Durch Fällung*:

Die in Wasser löslichen Bleisalze und diejenigen unlöslichen, deren Säure beim Auflösen in Salpetersäure entfernt wird.

b. *Durch Glühen*:

α. Bleioxydsalze mit leichtflüchtigen oder zersetzbaren anorganischen Säuren. — β. Bleisalze mit organischen Säuren.

2. Schwefelblei:

Sämmtliche gelöste Bleisalze.

3. Schwefelsaures Bleioxyd:

a. *Durch Fällung*:

Die in Wasser unlöslichen, in Salpetersäure löslichen Salze, deren Säure sich aus der Lösung nicht entfernen lässt.

b. *Durch Abdampfen*:

α. Sämmtliche Oxyde des Bleies, sowie die Bleioxydsalze mit flüchtigen Säuren. — β. Manche organische Bleiverbindungen.

4. Chromsaures Bleioxyd:

Die in Wasser oder Salpetersäure löslichen Bleiverbindungen.

5. Chlorblei:

Chromsaures Bleioxyd.

6. Bleioxyd + Blei:

Viele organische Bleiverbindungen.

7. Metallisches Blei:

Die Oxyde und die meisten Salze des Bleies, — die Verbindungen des Bleies mit Chlor, Brom und Jod.

Ausserdem lässt sich das Blei auch auf maassanalytischem Wege, aber nur selten mit Vortheil, bestimmen.

In dieser übersichtlichen Darstellung sind für die verschiedenartigen Bleiverbindungen die Formen angegeben, in welche man sie behufs der Bleibestimmung überführen kann. Es soll jedoch damit nicht gesagt sein, dass nicht auch andere Verbindungen als die speciell verzeichneten nach der oder jener Methode zweckmässig bestimmt werden könnten, — so lassen sich z. B. sämmtliche unter 1. genannten Verbindungen auch in schwefelsaures Bleioxyd und, wie erwähnt, alle löslichen Bleiverbindungen in Schwefelblei überführen. — Chlorblei, Bromblei und Jodblei lassen sich auch durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron zersetzen; leitet man in die erkaltete Lösung Kohlensäure, so fällt die geringe Menge Blei, welche in die Lösung übergegangen war, nieder. — Die Bleihyperoxyde gehen durch Glühen in Bleioxyd über. Dieser Umstand gibt ein Mittel zu ihrer Analyse, wie auch zu ihrer Auflösung an die Hand. Ohne Glühen bringt man sie am einfachsten in Lösung durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Alkohol. — Die Analyse des schwefelsauren und chromsauren Bleioxyds wird bei den betreffenden Säuren noch besonders besprochen werden.

1. *Bestimmung des Bleies als Bleioxyd.*

a. Durch Fällung.

Man versetzt die mässig verdünnte Lösung mit kohlensaurem Ammon im geringen Ueberschuss, fügt einige Tropfen kaustisches Ammon hinzu, erwärmt gelinde, lässt erkalten und filtrirt dann durch ein kleines dünnes Filter ab. Man wäscht alsdann mit reinem Wasser aus, lässt trocknen, bringt den Niederschlag auf ein Uhrglas, das von demselben möglichst befreite Filter aber lässt man in einem gewogenen Porzellantiegel verbrennen. Nach dem Erkalten befeuchtet man die Asche mit ein wenig Salpetersäure, lässt dieselbe verdampfen, erhitzt zum gelinden Glühen, bringt nach dem Erkalten das kohlensaure Bleioxyd vollständig in den Tiegel und glüht mässig, bis alles kohlensaure Bleioxyd in Bleioxyd übergegangen ist. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 83. Die Resultate fallen sehr befriedigend, in der Regel um ein Geringes zu niedrig aus. Der Verlust rührt daher, dass das kohlensaure Bleioxyd nicht absolut unlöslich ist, namentlich in Flüssigkeiten, welche reich an Ammonsalzen sind. (Versuch Nr. 42. b.)

b. Durch Glühen.

Verbindungen, wie kohlensaures oder salpetersaures Bleioxyd, glüht man behutsam in einem Porzellantiegel, bis das Gewicht nicht mehr abnimmt. Das salpetersaure Bleioxyd muss sehr vollständig ausgetrocknet werden, ehe man mit dem Glühen beginnt, damit man nicht durch Decrepitiren Verlust erleidet. — In welcher Weise man Bleisalze

mit organischen Säuren in Oxyd überführt, soll in diesem Paragraphen unter 6 gezeigt werden.

2. *Bestimmung des Bleies als Schwefelblei.*

Das Blei kann aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff, sowie aus neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium vollständig niedergeschlagen werden. Am häufigsten wendet man, namentlich bei Trennungen, Fällung aus sauren Lösungen an. Man vermeide dabei sowohl grossen Säureüberschuss als auch Erwärmung. Ersterer wirkt der vollständigen Ausfällung entgegen (§. 83 f.), letztere gibt leicht Veranlassung, dass sich bereits gefällt gewesenes Schwefelblei wieder löst. — Um sich gegen unvollständiges Ausfällen sicherzustellen, untersuche man, ehe man abfiltrirt, ob eine Probe der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit beim Vermischen mit relativ viel gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser klar bleibt.

Enthielt nun die Flüssigkeit keine Salzsäure oder kein Chlormetall, so ist das Schwefelblei rein. Es wird daher abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Dann bringt man es sammt der Filterasche in einen Porzellantiegel, mischt etwas Schwefelpulver zu, glüht im Wasserstoffstrom bei gelinder Rothglühhitze bis zu constantem Gewichte, lässt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt, vergleiche in Betreff des Apparates §. 108. 2., Fig. 79, in Betreff der Eigenschaften des Rückstandes §. 83 f. — Resultate befriedigend (H. Rose). Bei zu schwacher Glühhitze enthält das Schwefelblei etwas mehr Schwefel, als der Formel PbS entspricht, bei zu starker Glühhitze fängt das Schwefelblei an, sich zu verflüchtigen, auch bildet sich dann unter Schwefelwasserstoffentwickelung Halbschwefelblei. Trocknen des Niederschlages bei 100° ist nicht räthlich (§. 83 f.).

Enthielt dagegen die gefällte Flüssigkeit Chlorwasserstoff oder ein Chlormetall, so ist dem Schwefelblei Chlorblei beigemischt, welches selbst durch Kochen des Niederschlages mit Schwefelammonium sich nicht entfernen lässt. Würde man nun den Niederschlag nach obiger Angabe behandeln, so bekäme man zwar ein ziemlich reines Schwefelblei, aber nicht ohne Verlust durch Verflüchtigung von Chlorblei. Man muss daher einen solchen Niederschlag durch starke Salzsäure zersetzen, die Lösung zur Trockne verdampfen, den Rückstand durch Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron lösen und diese Lösung nach dem Verdünnen unter Umrühren in überschüssiges starkes Schwefelwasserstoffwasser eingiessen, um reines Schwefelblei zu erhalten, sofern man nicht vorzieht, das erhaltene Chlorblei nach dem Erhitzen auf etwa 200° C. direct zu wägen (Finkener*).

*) Handbuch der anal. Chem. von H. Rose, 6. Aufl., von Finkener, S. 932.

3. *Bestimmung des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd.*

a. Durch Fällung.

α. Man versetzt die nicht zu verdünnte Auflösung mit mässig verdünnter reiner Schwefelsäure in einigem Ueberschuss, mischt das doppelte Volum Weingeist hinzu, lässt einige Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit Weingeist aus, trocknet und glüht nach der §. 53 angegebenen Methode. Man kann zwar bei gehöriger Vorsicht das Glühen in einem Platintiegel vornehmen, die Anwendung eines dünnen Porzellantiegels ist jedoch weit räthlicher. — Man beobachte ferner die oben bei 1. a. angegebenen Vorsichtsmaassregeln.

β. Im Falle der Zusatz von Alkohol nicht angeht, setze man einen nicht zu geringen Ueberschuss von Schwefelsäure zu, filtrire den Niederschlag nach längerem Absitzen geradezu ab, wasche mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, aus, verdränge zuletzt die saure Flüssigkeit durch mehrmaliges Waschen mit Weingeist und verfahre wie oben.

Enthält die Flüssigkeit Salpetersäure, so ist es im Falle *α.* wie *β.* zweckmässig, nach dem Zusatze der Schwefelsäure im Wasserbade abzudampfen, bis die Salpetersäure entfernt ist, weil sonst die Vollständigkeit der Fällung beeinträchtigt wird. — Enthält die Flüssigkeit Salzsäure oder ein Chlormetall, so schlägt sich bei der Fällung mit dem schwefelsauren Bleioxyd Chlorblei nieder. Man muss daher entweder die Flüssigkeit mit überschüssiger Schwefelsäure eindampfen und den Rückstand erhitzen, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, um zunächst die Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, oder den Niederschlag, nachdem er sich sammt der Filterasche im Tiegel befindet, mit concentrirter Schwefelsäure tränken, diese verdampfen und dann glühen, um auf diese Weise reines schwefelsaures Bleioxyd zu erhalten. (Finkener*).

Eigenschaften des Niederschlages §. 83. Die Methode gibt bei dem Verfahren *α.* gute Resultate, etwas weniger genaue (etwas zu niedrige), aber doch noch befriedigende bei dem Verfahren *β.*, sofern man die angegebene Vorschrift genau befolgt. — Versäumt man es dagegen, einen gehörigen Ueberschuss von Schwefelsäure zuzusetzen, so wird, z. B. bei Gegenwart von Ammonsalzen, das Blei nicht vollständig ausgefällt, und wäscht man mit reinem Wasser aus, so lösen sich merklichere Spuren des Niederschlages wieder auf.

b. Durch Abdampfen.

α. Man bringt die abgewogene Substanz in ein gewogenes Schälchen, löst sie in schwacher Salpetersäure, fügt mässig verdünnte reine

*) Handbuch der analyt. Chem. von H. Rose, 6. Aufl. von Finkener, S. 933.

Schwefelsäure im geringen Ueberschuss zu und verdampft bei gelinder Wärme, zuletzt hoch über der Lampe, bis alle überschüssige Schwefelsäure entwichen ist. Die Operation kann, wenn keine organische Substanz zugegen ist, ganz getrost in einem Platinschälchen vorgenommen werden, im anderen Falle wählt man ein leichtes Porzellanschälchen. Die Resultate fallen bei vorsichtigem Abdampfen völlig genau aus.

β. Um organische Bleiverbindungen in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln, übergiesst man sie in einem Porzellantiegel mit reiner concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss, verdampft vorsichtig im wohlbedeckten Tiegel, bis alle Schwefelsäure entwichen, glüht und wägt. Sollte der Rückstand bei einmaligem Abdampfen nicht ganz weiss sein, so befeuchtet man nochmals mit Schwefelsäure und wiederholt die Operation. — Die Resultate fallen bei grosser Vorsicht genau aus, in der Regel erleidet man aber einen geringen Verlust, indem mit dem entweichenden schwefligsauren und kohlensauren Gas leicht Spuren des Salzes hinweggeführt werden.

4. *Bestimmung als chromsaures Bleioxyd.*

Man versetzt die durch Essigsäure deutlich saure Lösung mit saurem chromsaurem Kali im Ueberschuss, fügt, sofern freie Salpetersäure zugegen gewesen ist, essigsaures Natron in genügender Menge zu, auf dass an die Stelle der freien Salpetersäure freie Essigsäure tritt, lässt in gelinder Wärme absitzen, filtrirt durch ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht mit Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. — Der Niederschlag kann auch nach §. 53 geglüht werden, wenn man Sorge trägt, dass fast kein chromsaures Bleioxyd am Filter haften bleibt, und dass die Hitze nicht zu sehr gesteigert wird. — Eigenschaften des Niederschlages §. 93. 2. Resultate genau (analyt. Belege Nr 68).

5. *Bestimmung als Chlorblei.*

Bei einigen Scheidungen bestimmt man das Blei als Chlorblei, indem man die Auflösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, im Wasserbade stark einengt, den Rückstand mit absolutem Alkohol, dem man etwas Aether zugemischt hat, behandelt, absitzen lässt, abfiltrirt und mit ätherhaltigem Weingeist auswäscht. Man kann das Chlorblei entweder bei 100° C. trocknen und zu dem Ende auf einem getrockneten und gewogenen Filter sammeln, oder man kann es vorsichtig nach §. 53 behandeln. Im letzteren Fall bedient man sich eines Porzellantiegels, sorgt, dass fast kein Chlorblei an dem Filter bleibt, und steigert das Erhitzen nicht bis zum Glühen, sondern nur auf etwa 200° C.

6. *Bestimmung als Bleioxyd + Blei.*

Man erhitzt die organische Bleiverbindung (1 bis 2 Grm.) in einem kleinen gewogenen Porzellanschälchen ganz gelinde, und zwar lässt man

die Hitze zuerst auf den Rand des Schälchens wirken, so dass die stattfindende Zersetzung an einer Seite ihren Anfang nimmt und langsam fortschreitet. Wenn die ganze Masse zersetzt ist, erhitzt man etwas stärker, bis man kein verglimmendes Theilchen mehr bemerkt, und bis der Rückstand als ein kohlefreies Gemenge von Bleioxyd und Bleikügelchen erscheint. Man wägt denselben nunmehr, erwärmt ihn alsdann mit Essigsäure, bis das Oxyd vollständig gelöst ist, was leicht erfolgt, wäscht durch Decantation aus, giesst zuletzt ab, erwärmt bis zum Entfernen des Wassers und wägt das zurückbleibende metallische Blei. Zieht man sein Gewicht von dem erst erhaltenen ab, so erfährt man die Menge des im Rückstande enthalten gewesenen Oxyds. Berechnet man dessen Gehalt an Metall und addirt ihn zu dem Gewichte des direct erhaltenen Bleies, so bekommt man die Totalmenge des in der Verbindung enthaltenen Metalls.

Man hat bei diesem Verfahren zwei Umstände besonders zu beachten; einmal muss man die Zersetzung langsam einleiten, denn bei rascher Verbrennung der Kohle und des Wasserstoffs der Verbindung auf Kosten des Sauerstoffs im Bleioxyd entsteht eine so hohe Temperatur, dass sich Blei in sichtbaren Dämpfen verflüchtigt, — und ferner muss man Sorge tragen, dass keine Kohle im Rückstande bleibt, was man beim Behandeln mit Essigsäure mit Gewissheit erfährt. Die Vernachlässigung des ersten Umstandes erniedrigt, die des letzten erhöht die zu findende Zahl. Die Methode ist im Uebrigen sehr bequem und ihre Resultate sind bei vorsichtiger Ausführung genau.

Dulk hat folgende Modification des ursprünglich von Berzelius herrührenden Verfahrens angegeben. Man glüht die Verbindung in einem bedeckten Porzellantiegel gelinde bis zum vollständigen Verkohlen der organischen Substanz, lüftet sodann den Deckel und rührt mit einem Eisendraht um. Die Masse kommt ins Erglühen, es entsteht ein Gemenge von Blei und Bleioxyd, welches noch unverbrannte Kohle enthalten kann. Man legt nun einige Stückchen von frisch geschmolzenem salpetersaurem Ammon in den Tiegel, welchen man zuvor aus der Flamme entfernt hat, und bedeckt ihn. Das Salz schmilzt, oxydirt das Blei und verwandelt es theilweise in salpetersaures Oxyd. Man glüht nun den Tiegel, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr sichtbar sind, und wägt das erhaltene Oxyd. — Bei diesem rasch ausführbaren Verfahren ist man sicher, dass alle Kohle verbrannt wird, auch spart man eine Wägung. — Die Resultate sind ganz befriedigend.

7. *Bestimmung des Bleies als Metall.*

a. Bleioxyd und die meisten Bleiverbindungen, z. B. auch schwefelsaures und phosphorsaures Bleioxyd, aber nicht chromsaures Bleioxyd und nur schwierig Schwefelblei, lassen sich dadurch analysiren, dass man sie mit dem vier- bis fünffachen Gewicht nach Liebig's Vorschrift dar-

gestelltem Cyankalium in einem bedeckten, gut glasirten Porzellantiegel über einer einfachen Lampe zusammenschmelzt. Nach dem Erkalten behandelt man mit Wasser, giesst die Lösung rasch von dem reducirten Blei ab, wäscht dieses erst mit Wasser, dann mit verdünntem und endlich mit concentrirtem Alkohol, trocknet und wägt. Bisweilen bekommt man eine einzige Bleikugel, häufiger mehrere kleinere Kugeln, untermengt mit Bleipulver. Nach dem Wägen löst man das Blei in erwärmter, verdünnter Salpetersäure. Bleibt dabei ein Rückstand (abgesplitterte Theile der Glasur des Tiegels), so bestimmt man deren Gewicht und zieht dies von dem ersterhaltenen ab (H. Rose*).

b. Aus löslichen wie unlöslichen Bleisalzen, namentlich auch aus Chlorblei und schwefelsaurem Bleioxyd, lässt sich das Blei durch Zink oder Cadmium abscheiden. Man erwärmt zu dem Ende die Bleiverbindung mit Wasser und etwas Salzsäure im Wasserbade und fügt ein glattes Stückchen reinen (in Salzsäure ohne Rückstand löslichen) Zinks oder Cadmiums zu. Die Reduction beginnt sogleich, das auf dem Zink sich absetzende Blei entfernt man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstäbchen, auch fügt man erforderlichen Falles dann und wann etwas Salzsäure zu. Bleibt das von Blei befreite Zink längere Zeit hindurch blank und gibt eine kleine Probe der Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser keine Fällung oder Färbung mehr, so ist die Ausfällung beendigt. Man entfernt das Zink oder Cadmium, giesst die Flüssigkeit ab und wäscht den Bleischwamm durch Decantiren rasch und vollständig aus. Zum Auswaschen dient nicht destillirtes Wasser, welches Bleispuren lösen würde, sondern Brunnenwasser. Um dessen Fällungsvermögen für Zink- oder Cadmium-Salzlösung zu beseitigen, fügt man etwas Rothholztinctur, dann soviel ganz verdünnte Schwefelsäure zu, dass die rothe Färbung eben in Gelb übergeht. Da sich der ausgewaschene Bleischwamm nicht trocknen lässt, ohne dass sich Bleioxydhydrat bildet, so kann man entweder nach dem Trocknen bei 150 bis 200° C. das Gemenge von Blei und Bleioxyd wägen, letzteres nach 8. c. maassanalytisch bestimmen und daraus den von dem gewogenen Gemenge abzuziehenden Sauerstoff finden, oder man löst dieses in Salpetersäure und bestimmt das Blei nach 3. b. als schwefelsaures Bleioxyd (Stolba**).

8. *Bestimmung des Bleies durch Maassanalyse.*

Obgleich es an Vorschlägen nicht mangelt zur maassanalytischen Bestimmung des Bleies, so fehlt es uns doch noch an einer für praktische Zwecke wirklich guten Methode, d. h. an einer solchen, die allgemein oder wenigstens in den meisten Fällen anwendbar und dabei einfach und

*) Pogg. Annal. 91. 104.

**) Journ. f. prakt. Chem. 101. 150. — Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 102.

genau ist. Man wird daher bei Bleibestimmungen vorläufig die Gewichtsanalyse in fast allen Fällen den maassanalytischen Bestimmungen vorziehen. Ich wenigstens kann darin, dass man einen rein ausgewaschenen Niederschlag, anstatt ihn gelinde zu glühen und zu wägen, einer maassanalytischen Bestimmung unterwirft, wobei die Genauigkeit stets vermindert wird, eine Erleichterung oder Verbesserung in keiner Art erkennen. — Aus dem angegebenen Grunde führe ich die besseren maassanalytischen Methoden zur Bleibestimmung kurz, die weniger guten gar nicht an.

a. Man fällt das Blei als oxalsaures Bleioxyd, was nur dann befriedigend gelingt, wenn man die Lösung des neutralen Bleisalzes, welche keine Alkalisalze, insbesondere keine Ammonsalze, enthalten darf, mit Oxalsäure, nicht mit oxalsaurem Ammon, versetzt, löst den gut ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, fügt Schwefelsäure zu und bestimmt in der Lösung die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali (§. 137) (Hempel).

b. Man fügt zu der salpetersauren Lösung des Bleioxyds Ammon oder kohlensaures Natron, so lange der Niederschlag sich beim Umschütteln eben noch auflöst, setzt essigsaures Natron in nicht zu geringer Menge hinzu und lässt dann aus einer Bürette eine Lösung von saurem chromsaurem Kali (14,761 Grm. im Liter enthaltend) einfliessen, bis der Niederschlag anfängt, sich rasch abzusetzen. Man bringt alsdann auf eine Porzellanfläche eine Anzahl Tropfen einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd und lässt von der Lösung des chromsauren Kalis je 2 bis 3 Tropfen auf einmal einfliessen, indem man nach jedem Zusatz sorgfältig umrührt. Hat sich der Niederschlag einigermaassen klar abgesetzt, was binnen wenigen Secunden der Fall ist, so nimmt man einen Tropfen der überstehenden Lösung heraus und mischt ihn mit einem Tropfen der Silberlösung. Ein kleiner Ueberschuss an chromsaurem Kali liefert sofort eine deutliche rothe Färbung; das gefällte chromsaure Bleioxyd wirkt nicht auf die Silberlösung ein, sondern schwimmt als gelber Niederschlag auf dem Tropfen. Da ein kleiner Ueberschuss von chromsaurem Kali zugesetzt werden muss, um die Endreaction eintreten zu lassen, so zieht man 0,1 CC. von der verbrauchten Menge ab. Jedes Cubikcentimeter der verbrauchten Lösung des chromsauren Kalis entspricht 0,0207 Grm. Blei. — Sollte die Flüssigkeit schon einen gelben Schein annehmen, ehe die Reaction mit dem Silbersalze eintritt, so fehlt es an essigsaurem Natron. In diesem Falle kann man erst mehr essigsaures Natron, dann 1 CC. einer Lösung, welche in 1 CC. 0,0207 Blei enthält, zusetzen, die Operation nunmehr zu Ende führen und für die zugesetzte Bleilösung 1 CC. von der verbrauchten Lösung des chromsauren Kalis in Abzug bringen. Anwesendes Eisen muss in Oxyd verwandelt,

Metalle, deren chromsaure Salze unlöslich sind, müssen entfernt werden, bevor die Methode angewandt werden kann (H. Schwarz*).

c. Man fällt das Blei nach 1. a., wäscht das kohlensaure Bleioxyd (dessen Zusammensetzung für den vorliegenden Zweck gleichgültig ist) aus, löst es in einer gemessenen Menge Normalsalpetersäure (§. 215), fügt eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Natron zu, wodurch schwefelsaures Bleioxyd niederfällt und eine äquivalente Menge salpetersaures Natron entsteht, bestimmt die noch freie Salpetersäure mit Normalalkali, findet aus der Differenz die an das Bleioxyd getretene Salpetersäure und somit auch die Menge des Bleies, indem je 1 CC. Normalsalpetersäure 0,1035 Blei entspricht. — Anstatt auf diesem Wege kann man die Menge der frei gebliebenen Salpetersäure auch so bestimmen, dass man zu der Lösung eine normale Lösung von kohlensaurem Natron (53,04 Grm. wasserfreies Salz im Liter enthaltend) setzt, bis die auf schwarzer Unterlage stehende Flüssigkeit eben bleibend trüb erscheint, und die Zahl der Kubikcentimeter der Lösung des kohlensauren Natrons von den verwandten Kubikcentimetern der Normalsalpetersäure abzieht. Resultate gut (Fr. Mohr**).

§. 117.

3. Quecksilberoxydul.

a. Auflösung.

Das Quecksilberoxydul und seine Verbindungen lassen sich mit Hülfe verdünnter Salpetersäure meist in Lösung bringen. Wärme darf dabei nicht angewendet werden, wenn jeder Uebergang des Oxyduls in Oxyd vermieden werden soll. — Gilt es nur, das Quecksilber überhaupt in Lösung zu bringen, so ist es am besten, die Substanz mit Salpetersäure zu erwärmen, nach längerer Einwirkung etwas Salzsäure tropfenweise zuzufügen und unter mässiger Erwärmung zu digeriren, bis man eine völlig klare Lösung, welche jetzt alles Quecksilber als Oxyd und Chlorid enthält, erlangt hat. Erhitzen der Lösung zum Sieden oder Abdampfen derselben ist sorgfältig zu vermeiden, da sich sonst Quecksilberchlorid mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

b. Bestimmung.

Gelingt es nicht, die Lösung so zu bewerkstelligen, dass dieselbe völlig oxydfrei erscheint, ist man somit genöthigt, das Quecksilber ganz

*) Dingl. polyt. Journ. 169. 284. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 378.
**) Dessen Lehrb. d. Titrirmethode, 3. Aufl., 115.

in Oxyd überzuführen, so bestimmt man das letztere nach §. 118, gelang aber die Darstellung einer reinen Oxydullösung, so kann man die Gewichtsbestimmung des Oxyduls auf die Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs gründen und sich entweder einer gewichtsanalytischen oder einer maassanalytischen Methode bedienen. Die in §. 118. 1. a. beschriebene Bestimmungsmethode des Quecksilbers lässt sich natürlicher Weise auch bei Quecksilberoxydulverbindungen anwenden.

1. *Bestimmung als Quecksilberchlorür.*

Man versetzt die stark verdünnte, kalte Lösung mit Chlornatriumlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt denselben absitzen, filtrirt ihn auf einem gewogenen Filter ab, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 84. Resultate genau. — Enthält die Quecksilberoxydullösung viel freie Salpetersäure, so stumpfe man zunächst den grösseren Theil derselben mit kohlensaurem Natron ab.

2. *Maassanalytische Bestimmungen.*

Zur Bestimmung des Quecksilberoxyduls auf maassanalytischem Wege sind viele Methoden in Vorschlag gekommen, von denen ich die empfehlenswerthesten nachstehend mittheile.

a. Man versetzt die kalte Lösung mit Zehntelnormalkochsalzlösung (§. 141. b. α.), bis letztere keinen Niederschlag mehr hervorbringt, folglich etwas im Ueberschuss vorhanden ist, filtrirt, wäscht gut aus, doch so, dass man nicht allzuviel Waschwasser bekommt, fügt einige Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali zu, dann soviel reines kohlensaures Natron, dass die Flüssigkeit hellgelb ist, bestimmt die Menge des in Lösung befindlichen (also des überschüssig zugesetzten) Chlornatriums mit Silberlösung (§. 141. b. α.), erfährt so die Menge der zur Fällung verbrauchten Kochsalzmenge und bringt für je 1 Aeq. NaCl, 1 Aeq. Hg_2O, also für jeden CC. der Zehntel-Kochsalzlösung 0,0208 Grm. Quecksilberoxydul in Rechnung. Die Methode bietet, da man filtriren und auswaschen muss, der Gewichtsbestimmung gegenüber keine grossen Vortheile dar, die Resultate derselben sind genau (Fr. Mohr*). Wie man sieht, lassen sich die unter 1. und 2. a. angeführten Methoden gut mit einander vereinigen.

b. Man fällt die Quecksilberoxydullösung nach 1. mit Kochsalz (wie bei gleichzeitiger Anwesenheit von Quecksilberoxyd zu verfahren ist, wird §. 118. 2. gezeigt werden) und zwar in einer Stöpselflasche, filtrirt nach dem Absitzen, wäscht aus, stösst das Filter durch und spritzt den Niederschlag in die Flasche, in welcher noch Reste des

*) Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl., S. 395.

ausgewaschenen Quecksilberchlorürs zu hängen pflegen Man fügt eine genügende Menge Jodkalium nebst titrirter Jodlösung (auf 1 Grm. Quecksilberchlorür etwa 2,5 Jodkalium und 100 CC. $^1/_{10}$ Normaljodlösung) (§. 146. 2.) zu, verstopft und schüttelt so lange, bis kein Niederschlag mehr vorhanden ist [$Hg_2Cl + 3KJ + J = 2(HgJ, KJ) + KCl$]. Da Jod vorwaltet, erscheint die Lösung braun. Sollte eine Ausscheidung von Quecksilberjodid eintreten, so fügt man Jodkalium zu, bis sich dasselbe wieder gelöst hat. Man lässt nun der $^1/_{10}$ Normaljodlösung gleichwerthige Lösung von unterschwefligsaurem Natron (24,808 Grm. im Liter) zufliessen, bis alle Färbung verschwunden und die Flüssigkeit wasserhell geworden ist, spült dieselbe in einen Messkolben, verdünnt bis zur Marke, schüttelt und bestimmt in einem aliquoten Theil, nach Zufügung von Stärkekleister, den Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron mit $^1/_{10}$ Jodlösung. Nach Berechnung der verbrauchten Menge vom Theil aufs Ganze, addirt man die verwendeten Mengen der Jodlösung, zieht den von dem unterschwefligsauren Natron vernichteten Antheil ab und berechnet aus dem Reste die Quecksilbermenge, wobei für 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Hg_2Cl in Rechnung zu bringen. Resultate gut (Hempel*).

§. 118.

4. Quecksilberoxyd.

a. Auflösung.

Das Quecksilberoxyd und die in Wasser unlöslichen Verbindungen desselben werden je nach Umständen in Salzsäure oder in Salpetersäure gelöst. Quecksilbersulfid erwärmt man mit Salzsäure und fügt Salpetersäure oder chlorsaures Kali hinzu bis zur erfolgten Lösung; oder man suspendirt es in verdünnter Kalilauge und leitet unter mässigem Erwärmen Chlor ein (H. Rose). — Beim Abdampfen einer Quecksilberchloridlösung im Wasserbade entweicht mit den Wasserdämpfen Quecksilberchlorid. Man darf dies beim Auflösen von Quecksilberverbindungen nicht ausser Acht lassen. Die von Vohl**) vorgeschlagene Bestimmungsmethode des Quecksilbers gibt aus diesem Grunde ganz falsche Resultate, auch Fr. Mohr***) und R. Rieth†) haben dieser Fehlerquelle nicht die erforderliche Beachtung geschenkt.

b. Bestimmung.

Das Quecksilber kann nach §. 84 als *metallisches Quecksilber*, *Quecksilberchlorür*, *Quecksilbersulfid* oder *Quecksilberoxyd* gewogen werden; bei Scheidungen bestimmt man es zuweilen als Glühverlust. — Auch durch Maassanalyse lässt es sich bestimmen.

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 110. 176. **) Ebend. 94. 220. ***) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl., S. 208. †) Dessen Volumetrie S. 225.

Die drei ersten Bestimmungsarten lassen sich fast in allen Fällen anwenden; — die Bestimmung als Oxyd dagegen ist nur bei Verbindungen des Quecksilberoxyds oder Oxyduls mit Salpetersäure möglich. — Die Methoden, das Quecksilber als Chlorür oder als Sulfid zu bestimmen, verdienen in der Regel den Vorzug vor denen, welche das Quecksilber als Metall abscheiden lassen. — Die maassanalytischen Methoden finden nur in beschränkten Fällen Anwendung.

1. *Bestimmung als metallisches Quecksilber.*

Dieselbe kann ausgeführt werden:

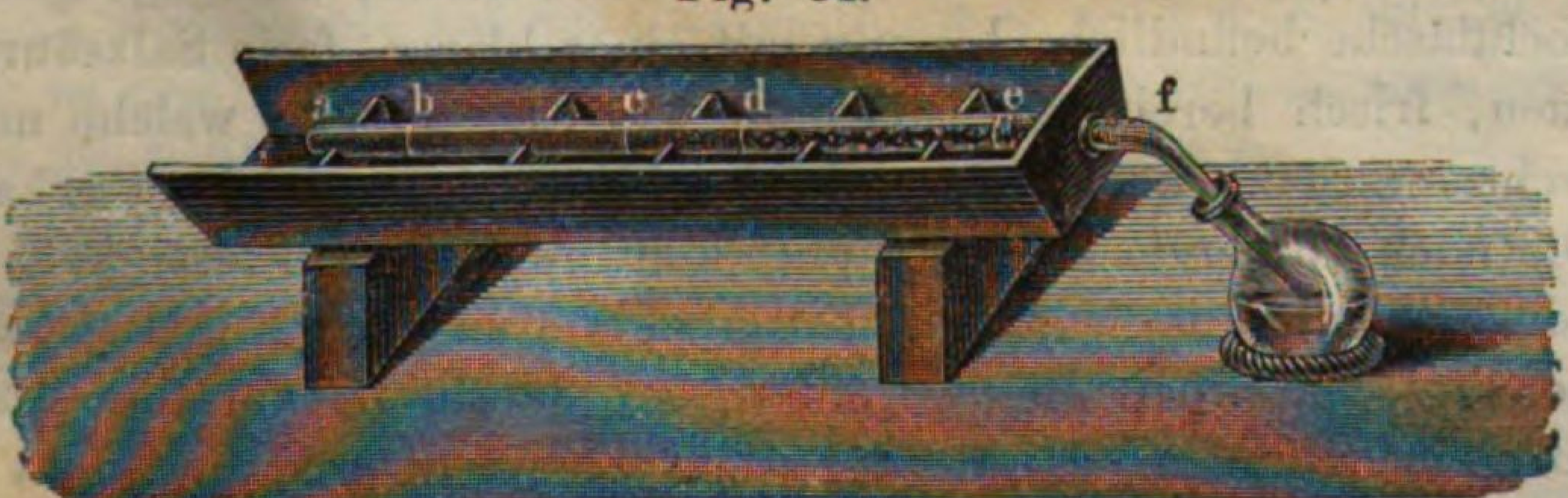
a. Auf trocknem Wege.

Man wählt ein 45 Cm. langes, etwa 12 Mm. weites, am hinteren Ende zugeschmolzenes Rohr von schwer schmelzbarem Glase. An das hintere Ende bringt man eine 6 Cm. betragende Schicht eines Gemenges von doppelt-kohlensaurem Natron und gepulverter Kreide, dann eine Schicht von reinem wasserfreiem Aetzkalk, darauf das innige Gemenge der zu analysirenden Quecksilberverbindung mit einem Ueberschuss von gebranntem Kalk, sodann den Kalk, mit dem man den Mischungsmörser nachgespült hat, ferner eine Schicht reinen Kalk und endlich einen lockeren Pfropf von reinem Asbest, zieht alsdann die Röhre vorn aus und biegt sie in einem etwas stumpfen Winkel um. — Die Manipulationen beim Mischen und Einfüllen sind dieselben, welche bei der Analyse organischer Körper angewendet werden, daher dieselben hier nicht ausführlicher beschrieben worden sind.

Die so zugerichtete Röhre legt man, nachdem man durch Aufklopfen derselben einen Canal über der Füllung erzeugt hat, in einen Kohlen- oder Gas-Verbrennungsofen und senkt die Spitze in einen Wasser enthaltenden Kolben, so dass die Oeffnung durch das Wasser eben geschlossen ist.

Die Anordnung des Apparates wird durch Fig. 84 veranschaulicht. *a* — *b* enthält das Kohlensäure liefernde Gemenge, *b* — *c* die Mischung,

Fig. 84.



c — *d* den zum Nachspülen verwendeten, *d* — *e* reinen Kalk, *e* — *f* den Asbestpfropf.

Man umgibt die Röhre wie bei einer Elementaranalyse, von *e* nach *a* langsam fortschreitend, mit glühenden Kohlen, treibt zuletzt durch Er-

hitzung des im hinteren Theile der Röhre liegenden Gemenges den letzten Rest der Quecksilberdämpfe aus der Röhre, schneidet, noch während dieselbe im vollen Glühen ist, den Hals bei *f* ab, spült den abgeschnittenen Theil mit Hülfe einer Spritzflasche in den Kolben vollständig ab, vereinigt die überdestillirten Quecksilberkügelchen durch Umschütteln, giesst nach längerem Stehen das ganz klare Wasser ab, das Quecksilber aber in einen gewogenen Porzellantiegel, nimmt den grössten Theil des noch dabei befindlichen Wassers mit Löschpapier weg und trocknet zuletzt unter einer Glocke neben Schwefelsäure, bis das Gewicht constant bleibt. Wärme darf nicht angewendet werden. Eigenschaften des Quecksilbers §. 84. Bei Schwefelverbindungen ersetzt man, um die zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung gebenden Wasserdämpfe zu vermeiden, das Gemenge von doppeltkohlensaurem Natron und Kreide durch Magnesit. — Quecksilberjodid lässt sich durch Kalk nicht vollständig zerlegen. Soll es auf trocknem Wege analysirt werden, so ersetzt man den Kalk durch fein zertheiltes metallisches Kupfer (H. Rose*).

Die Genauigkeit der Resultate ist von der Sorgfalt bei der Ausführung geradezu abhängig. — Dieselbe wird auf die Spitze getrieben durch Anwendung des etwas complicirteren Verfahrens, welches Erdmann und Marchand zum Behufe der Atomgewichtsbestimmung des Quecksilbers und Schwefels angewendet haben, hinsichtlich dessen ich auf die Originalarbeit**) verweise und hier nur bemerke, dass das Abdestilliren in einer Verbrennungsröhre im Kohlensäurestrom und das Auffangen in einem gewogenen Kugelapparate geschah, dessen Fortsetzung mit Goldblättchen erfüllt war, um jede Spur von Quecksilberdämpfen zu condensiren. Diese Methode des Auffangens und Condensirens kann man auch bei der Analyse von Amalgamen befolgen, wie dies König***) that.

b. Auf nassem Wege.

Man fällt die mit freier Salzsäure versetzte, salpetersäurefreie, in einer vollständig reinen, am besten zuvor mit heisser Kalilauge gereinigten, Kochflasche befindliche Lösung mit einer klaren, freie Salzsäure enthaltenden, frisch bereiteten Auflösung von Zinnchlorür, welche man im Ueberschuss zusetzt, kocht kurze Zeit, verstopft lose und lässt erkalten.

Die nach längerem Stehen völlig klar gewordene Flüssigkeit giesst man von dem metallischen, im günstigen Falle zu einer Kugel zusammengeflossenen Quecksilber ab, wäscht dieses durch Decantation erst mit Salzsäure enthaltendem, dann mit reinem Wasser ab und bestimmt es sodann wie in a.

*) Pogg. Annal. 110. 546.

**) Journ. f. prakt. Chem. 31. 385; auch Pharm. Centralbl. 1844. 354.

***) Journ. f. prakt. Chem. 70. 64.

Haben sich die Quecksilbertheilchen nicht zu einer Kugel vereinigt, so giesst man die klare Lösung ab, gibt etwas mässig verdünnte Salzsäure sammt einigen Tropfen Zinnchlorür in den Kolben und erhitzt kurze Zeit, wodurch man seinen Zweck in der Regel bald erreicht. — Eigenschaften des Quecksilbers §. 84.

Statt des Zinnchlorürs kann man sich auch anderer Reductionsmittel, namentlich der phosphorigen Säure unter Erhitzung zum Sieden, bedienen.

Diese Methoden geben nur bei sehr sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. In der Regel wird zu wenig erhalten.

2. *Bestimmung als Quecksilberchlorür.*

Nach H. Rose*). Man versetzt die Quecksilberlösung (welche Salpetersäure enthalten darf, dann aber ziemlich stark verdünnt werden muss) mit Salzsäure und überschüssiger phosphoriger Säure (durch Oxydation von Phosphor an feuchter Luft zu erhalten), lässt 12 Stunden lang kalt oder in ganz gelinder Wärme, jedenfalls unter 60° C., stehen, filtrirt das alsdann vollständig als Chlorür abgeschiedene Quecksilber auf einem gewogenen Filter ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Resultate ganz befriedigend.

3. *Bestimmung als Quecksilbersulfid.*

Man fällt die hinlänglich verdünnte, mit Salzsäure etwas angesäuerte Quecksilberlösung mit klarem, gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser oder, bei grösseren Mengen, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt nach kurzem Absitzen, wäscht den Niederschlag rasch mit kaltem Wasser aus, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Resultate sehr befriedigend.

Sollte durch irgend eine Veranlassung, z. B. durch die Gegenwart von Eisenoxyd, freiem Chlor oder dergl. der Niederschlag freien Schwefel enthalten, so breitet man das Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt den Niederschlag in eine Porzellanschale und erwärmt ihn einige Zeit mit einer mässig starken Auflösung von schwefligsaurem Natron. Das Filter hat man mittlerweile auf der Glasplatte etwas getrocknet, bringt es jetzt wieder in den Trichter, giesst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit hindurch, wiederholt die Behandlung mit schwefligsaurem Natron noch einmal, sammelt den Niederschlag wieder auf dem Filter, wäscht den nun von freiem Schwefel gereinigten aus, trocknet und wägt ihn. Resultate gut (J. Löwe**).

Ist die Menge des dem Quecksilbersulfid beigemengten Schwefels nicht sehr gross, so kann man letzteren auch in der Art entfernen, dass man den Niederschlag, nachdem er mit Wasser ausgewaschen und voll-

*) Pogg. Annal. 110. 529.

**) Journ. f. prakt. Chem. 77. 73.

kommen getrocknet ist, wiederholt mit reinem (ohne Rückstand verdampfendem) Schwefelkohlenstoff behandelt, bis einige Tropfen des ablaufenden auf einem Uhrglase keinen Rückstand mehr hinterlassen.

Eigenschaften des Quecksilbersulfids §. 84.

4. *Bestimmung als Quecksilberoxyd.*

Handelt es sich darum, Quecksilber in Verbindungen seiner Oxyde mit den Säuren des Stickstoffs zu bestimmen, so kann dies nach Marignac*) sehr gut in Form von Oxyd geschehen. — Man erhitzt zu dem Behuf das Salz in einer Kugelröhre, deren eines in eine Spitze ausgezogenes Ende in Wasser taucht, während das andere mit einem Gasometer in Verbindung steht, mittelst dessen man, so lange erhitzt wird, trockne Luft durchleitet. Man vollbringt so leicht die völlige Zersetzung des Salzes, ohne doch die Temperatur zu erreichen, bei welcher das Oxyd selbst zerlegt werden würde.

5. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

a. Man fällt das Quecksilber als Chlorür nach 2. und behandelt das ausgewaschene nach §. 117. 2. b.

b. Nach Liebig**). Die Methode beruht darauf, dass phosphorsaures Natron zwar aus salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, nicht aber aus Quecksilberchloridlösung phosphorsaures Quecksilberoxyd in Gestalt eines anfangs flockigen, bald aber krystallinisch werdenden, weissen Niederschlages fällt, und dass daher Chlornatrium den in ersterer Lösung entstandenen Niederschlag — so lange er noch nicht krystallinisch geworden — mit Leichtigkeit wieder löst, indem sich phosphorsaures Natron und Quecksilberchlorid bilden. Kennt man daher die zur Lösung des Niederschlages erforderliche Menge Kochsalz, so ergibt sich daraus auch die des Quecksilbers; denn je 1 Aeq. Chlornatrium löst 1 Aeq. Quecksilberoxyd (in Form von phosphorsaurem Oxyd).

α. Kochsalzlösung. Man kann sich sehr gut der Zehnteläquivalent-Kochsalzlösung bedienen. Jeder CC. derselben, enthaltend 0,005850 Grm. Na Cl, entspricht somit 0,01080 Hg O.

β. Herstellung der Quecksilberoxydlösung. Dass dieselbe frei von Chlor-, Jod- und Bromverbindungen sein und alles Quecksilber als Oxyd enthalten müsse, ergibt sich aus dem Gesagten von selbst; aber auch eine gewisse Verdünnung ist nöthig, wenn der Versuch gut gelingen soll. Nach Liebig's Angabe ist es zweckmässig, wenn die zur Probe dienende Quecksilberlösung in 10 CC. nicht mehr als etwa 0,2 Grm. Oxyd

*) Jahresbericht von Liebig u. Kopp 1849. 594.

**) Annal. der Chem. u. Pharm. 85. 307.

enthält. — Findet man daher bei einem ersten vorläufigen Versuch, dass die Concentration zu stark ist, so verdünnt man entsprechend, ehe man zur eigentlichen Bestimmung schreitet. — Die Quecksilberlösung darf ferner keine fremden Metalle und nicht zu viel freie Säure enthalten; sie enthält von letzterer die richtige Menge, wenn nach dem Zusatz der sogleich anzugebenden Menge von phosphorsaurer Natronlösung die Mischung nicht mehr sauer reagirt. Eine zu stark saure Lösung versetzt man mit kohlensaurem Natron, bis sich basisches Salz niederschlägt, und löst dieses mit einem oder zwei Tropfen Salpetersäure wieder auf.

γ. *Ausführung.* Dieselbe lässt sich in zweierlei Art bewerkstelligen; am besten wendet man beide an, da die erste ein etwas zu hohes, die zweite ein etwas zu niedriges Resultat liefert, und sich somit bei Combinirung beider die Fehler ausgleichen.

Methode I. Man misst 10 CC. von der Quecksilberlösung in ein Becherglas ab, setzt 3 bis 4 CC. einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron zu und lässt sogleich, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden, Kochsalzlösung — zuletzt sehr behutsam — zufliessen, bis der Niederschlag eben verschwunden ist.

Angenommen, man habe hierzu 20,5 CC. Kochsalzlösung verbraucht, so misst man (Methode II.) jetzt 20,5 CC. derselben Kochsalzlösung ab, setzt 3 bis 4 CC. phosphorsaure Natronlösung zu und lässt zu dieser Mischung aus einer Bürette von der nämlichen Quecksilberlösung fliessen, bis ein bleibender Niederschlag sich eben einstellt. Gesetzt, man habe dazu 10,25 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so ergibt sich der wahre Gehalt derselben aus der Betrachtung, dass 20,5 + 20,5 = 41 CC. Kochsalzlösung 10 + 10,25 = 20,25 CC. Quecksilberoxydlösung entsprochen haben. Da nun 1 CC. Kochsalzlösung 0,01080 Grm. Quecksilberoxyd entspricht, so entsprechen 41 CC. 0,4428 Grm. — Diese waren in den 20,25 CC. der Quecksilberlösung enthalten.

Das Verfahren, in dieser Weise ausgeführt, liefert, wie Liebig durch zahlreiche Belege erwiesen hat, sehr annähernde Resultate, z. B. 0,1878 Grm. statt 0,1870, — 0,174 Grm. statt 0,1748 Grm. — 0,1668 Grm. statt 0,1664 Grm. etc., ist aber nur einer sehr beschränkten Anwendung fähig.

Aus diesem Grunde verzichte ich auch darauf, die Fr. Mohr'sche Modification des genannten Verfahrens *), welche darin besteht, dass man das phosphorsaure Natron durch Ferridcyankalium ersetzt, hier ausführlicher zu besprechen.

c. In Betreff der Methode von Personne **), welche auf dem Zusatz einer Quecksilberchloridlösung zu titrirter Jodkaliumlösung bis zu begin-

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl., S. 396.

**) Journ. de pharm. et de chim. 43. 477.

nender bleibender Ausscheidung von Quecksilberjodid beruht, verweise ich auf meine Beurtheilung derselben in der Zeitsch. f. analyt. Chem. 2. 381.

§. 119.

5. Kupferoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Kupferoxyds lösen sich in Wasser. Das metallische Kupfer löst man am besten in Salpetersäure. Das Kupferoxyd und seine in Wasser unlöslichen Salze kann man in Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure lösen. Schwefelkupfer behandelt man mit rauchender Salpetersäure oder man erwärmt es so lange mit mässig verdünnter Salpetersäure, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb erscheint. Durch Zusatz von etwas Salzsäure oder chlorsaurem Kali kann man die Einwirkung der verdünnteren Säure sehr beschleunigen.

b. Bestimmung.

Das Kupfer kann nach §. 85 als *Oxyd*, als *Metall* oder als *Sulfür* gewogen werden. In die Form des Oxyds bringt man es entweder geradezu durch Fällung oder Glühen oder nach vorhergegangener Fällung als Schwefelkupfer, — der Bestimmung als Sulfür geht häufig eine Fällung als Sulfid oder als Rhodanür voraus. Ausser diesen gewichtsanalytischen kann man noch verschiedene maassanalytische, wie auch indirecte Methoden anwenden.

Man kann überführen

1. In Kupferoxyd.

a. *Durch directe Fällung als solches.*

Sämmtliche in Wasser lösliche Kupferoxydsalze, sowie diejenigen unlöslichen, deren Säuren sich beim Auflösen in Salpetersäure entfernen lassen, sofern keine nichtflüchtige organische Substanz zugegen ist.

b. *Durch Fällung nach vorhergegangenem Glühen der Substanz.*

Die in a. genannten Salze, sofern eine nichtflüchtige organische Substanz beigemischt ist; also namentlich Kupfersalze mit nichtflüchtigen organischen Säuren.

c. *Durch Glühen.*

Die Sauerstoffsalze mit leicht flüchtigen oder in der Hitze leicht zersetzbaren Säuren (kohlensaures, salpetersaures Kupferoxyd).

2. In Metall.

Das Kupferoxyd in allen Lösungen, welche frei sind von durch Zink oder den galvanischen Strom fällbaren anderweitigen Metallen, ferner die Sauerstoffverbindungen des Kupfers.

3. In Kupfersulfür.

Das Kupferoxyd in allen Fällen, in denen andere durch Schwefelwasserstoff oder durch Rhodankalium fällbare Metalle nicht zugegen sind.

Von den verschiedenen Methoden, das Kupfer zu bestimmen, verdient für den Gebrauch in Laboratorien die Bestimmung als Kupfersulfür besondere Empfehlung, auch die Bestimmung als metallisches Kupfer ist sehr bequem und gut und eignet sich namentlich für Hüttenwerke vortrefflich. Von den maassanalytischen Methoden eignet sich die eine namentlich für technische Zwecke, die andere zur Bestimmung kleiner Kupfermengen. — Für technische Zwecke sind ausserdem noch colorimetrische Methoden von Heine, von Hubert, Jacquelain, A. Müller u. A. in Gebrauch. Alle beruhen auf der Vergleichung der ammoniakalischen Kupferoxydlösung von unbestimmtem Gehalt mit solchen von bekanntem Gehalt *).

Die indirecte Methode der Kupferbestimmung von Levol, welche auf der Gewichtsabnahme eines Kupferstreifens beruht, der mit der ammoniakalischen Kupferlösung bei Luftabschluss bis zur Entfärbung digerirt wird, ist zeitraubend und gibt leicht falsche Resultate (Phillips **), Erdmann ***); das Letztere gilt auch von der indirecten Methode von Runge, welche darin besteht, dass man die von Salpetersäure und Eisenoxyd freie Kupferlösung, bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure, in einem Kolben mit einem gewogenen Kupferstreifen kocht und, nach eingetretener Entfärbung, die Gewichtsabnahme des Streifens bestimmt.

1. *Bestimmung als Kupferoxyd.*

a. Durch directe Fällung als solches.

Man erhitzt die am zweckmässigsten in einer Platin- oder Porzellanschale befindliche, neutrale oder saure und ziemlich stark verdünnte Kupferlösung zum anfangenden Kochen, fügt reine, etwas verdünnte Natron- oder Kalilauge zu, so lange ein Niederschlag entsteht, erhält noch

*) Da es den Zwecken dieses Werkes etwas ferner liegt, diese im Principe den Silberstrichproben einigermaassen ähnlichen Methoden aufzunehmen, so verweise ich in Betreff derselben auf Al. Müller, das Complementärcolorimeter, Chemnitz 1854, Bodemann's Probirkunst von Kerl, S. 222, wie namentlich auch auf die Abhandlungen von Dehms (Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 218) und Gustav Bischof jun. (daselbst 6. 459).

) Annal. der Chem. u. Pharm. 81. 208. *) Journ. f. prakt. Chem. 75. 211.

einige Minuten bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, lässt kurze Zeit absitzen, filtrirt die Flüssigkeit, übergiesst den Niederschlag mit Wasser, erhitzt zum Kochen, lässt etwas absitzen und wiederholt die eben beschriebene Operation noch ein oder zwei Mal. Zuletzt bringt man den gesammten Niederschlag auf das Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser vollkommen aus, trocknet und glüht in einem Porzellan- oder Platintiegel nach §. 53 unter Anwendung der einfachen Gaslampe, also nicht über dem Gebläse. Nach dem Glühen, wobei die Einwirkung reducirender Gase auf das Oxyd zu vermeiden ist, und nachdem man die Filterasche mit dem Inhalt des Tiegels vereinigt hat, lässt man im Exsiccator erkalten und wägt.

Sollten sich Theilchen des Kupferoxyds so fest an die Schale angesetzt haben, dass sie auf mechanische Weise sich nicht wegbringen lassen (was jedoch bei genauer Befolgung der oben beschriebenen Methode nicht leicht der Fall sein wird), so löst man dieselben nach vollständigem Auswaschen der Schale in einigen Tropfen Salpetersäure und dampft die so erhaltene Lösung, welche, wenn sie zuviel betragen sollte, zuvor durch Abdampfen bis auf einen ganz kleinen Rest zu concentriren ist, über dem Oxyd ab, bevor man dasselbe glüht.

Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 85. Diese Methode gibt bei genauer Befolgung der gegebenen Regeln ganz genaue Resultate.

Bei Nichtbeachtung der gegebenen Regeln kann das Resultat zu hoch oder zu niedrig ausfallen. So schlägt sich nicht alles Kupferoxyd nieder, wenn man eine concentrirte Lösung fällt, — so bleibt der Niederschlag alkalihaltig, wenn man nicht sehr sorgfältig mit heissem Wasser auswäscht, — so erhält man ein zu grosses Gewicht, wenn man den geglühten Niederschlag vor dem Wägen eine Zeit lang an der Luft stehen lässt etc., — so ein zu niedriges, wenn man das Oxyd mit dem Filter oder unter dem Einfluss reducirender Gase glüht, da hierdurch Oxydul entsteht. — Fürchtet man, dass sich solches gebildet habe, so befeuchtet man mit etwas Salpetersäure, verdampft vorsichtig zur Trockne und erhitzt behutsam, zuletzt stärker.

Man mache es sich zur Regel, die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser auf einen Kupfergehalt zu prüfen. Erfolgt hierdurch Bräunung oder Niederschlag, während man doch genau nach Angabe gefällt hat, so ist ein Gehalt der Flüssigkeit an organischer Substanz die Ursache. Man engt in diesem Falle Filtrat und Waschwasser durch Abdampfen ein, säuert an, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, äschert das Filter ein, erhitzt mit Salpetersäure, verdünnt, filtrirt, concentrirt, fällt mit Kalilauge und filtrirt das erhaltene Oxyd zur Hauptmenge. — Ebenso versäume man nie, das Kupferoxyd nach dem Wägen zunächst mit etwas Wasser zu erhitzen und sich zu überzeugen, dass dieses keine alkalische Reaction annimmt und kein Alkalisalz auszieht. Wäre eines oder das andere der

Fall, so müsste das Oxyd mit heissem Wasser erschöpft und dann nochmals geglüht und gewogen werden. Schliesslich löst man das Kupferoxyd in Salzsäure, um einen etwaigen Gehalt desselben an Kieselsäure zu entdecken und nöthigenfalls zu bestimmen.

In Ermangelung einer hinlänglich reinen Kali- oder Natronlauge kann man die Fällung des Kupfers nach Gibbs*) auch durch kohlensaures Natron oder Kali bewirken, aber nur dann vollständig, wenn die Lösung im Liter nicht mehr als 1 Grm. Kupfer enthält, wenn man das kohlensaure Alkali nur in geringem Ueberschuss zusetzt und die Flüssigkeit dann eine halbe Stunde lang kocht. Der blaugrüne Niederschlag wird dabei dunkelbraun und feinkörnig und lässt sich dann gut auswaschen.

Auch aus ammoniakalischer Auflösung kann das Kupferoxyd durch Natron- oder Kalilauge gefällt werden. Man verfährt in der Hauptsache wie angegeben. Nach dem Fällen erhitzt man, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig farblos geworden, und filtrirt alsdann so rasch wie möglich ab. Lässt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage erkalten, so löst sich wieder ein wenig von demselben auf und man erleidet Verlust.

b. Durch Fällung als Oxyd nach vorhergegangenem Glühen der Substanz.

Man erhitzt in einem Porzellantiegel bis zur Zerstörung der organischen Substanz, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure, filtrirt, wenn nöthig, und verfährt nach a.

c. Durch Glühen.

Man erhitzt das zu zersetzende Salz in einem Platin- oder Porzellantiegel bei anfangs ganz gelinder, allmählich zum Glühen gesteigerter Hitze und wägt den Rückstand. Da das salpetersaure Kupferoxyd bei der Zersetzung stark spritzt, so bringt man es zweckmässig in einen kleineren bedeckten Platintiegel, stellt diesen in einen grossen, ebenfalls bedeckten und glüht so. Resultate bei gehöriger Vorsicht genau. — Auch Kupfersalze mit organischen Säuren lassen sich durch blosses Glühen in Kupferoxyd überführen, indem man den erst entstehenden oxydulhaltigen Rückstand durch Glühen mit reinem (beim Glühen keinen Rückstand hinterlassenden) Quecksilberoxyd, weniger gut durch wiederholtes Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen oxydirt. Bei Verwendung der Salpetersäure erleidet man wegen des schwer zu vermeidenden Spritzens leicht Verlust.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 258.

2. *Bestimmung als metallisches Kupfer.*

a. Durch Ausfällung mittelst Zinks oder Cadmiums.

Die Methode, das Kupfer mit Eisen oder Zink zu fällen und als Metall zu wägen, ist schon seit sehr langer Zeit empfohlen, vergleiche Pfaff's Handbuch der analytischen Chemie, Altona 1822, Bd. 2, Seite 269 *), woselbst mit Angabe der Gründe dem Zink als Fällungsmittel der Vorzug eingeräumt, auch bereits der Schwefelwasserstoff als Mittel empfohlen ist, die beendigte Ausfällung zu erkennen.

Man führt die Methode nach meinen Erfahrungen am besten auf folgende Art aus.

Die von Salpetersäure freie, also nöthigenfalls durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure davon zu befreiende, Kupferlösung bringt man in eine gewogene Platinschale, verdünnt sie nöthigenfalls mit etwas Wasser, wirft ein Stückchen in Salzsäure ohne Rückstand löslichen Zinks hinein und fügt, wenn nöthig, so viel Salzsäure hinzu, dass eine mässige Wasserstoffentwickelung eintritt. Sollte diese dagegen durch zu bedeutendes Vorwalten von Säure allzustark sein, so fügt man noch etwas Wasser zu. Die Schale bedeckt man mit einem Uhrglase, welches später in die Schale abgespritzt wird. Die Ausscheidung des Kupfers beginnt sogleich, ein grosser Theil setzt sich in Gestalt eines festen Ueberzugs an das Platin an, ein anderer scheidet sich — namentlich wenn die Kupferlösung concentrirter ist — in Gestalt rother schwammiger Massen aus. Erwärmung befördert und begünstigt, ist aber nicht absolut nothwendig; dagegen muss stets soviel freie Säure zugegen sein, dass Wasserstoffentwickelung stattfindet. Nach einer oder zwei Stunden etwa ist alles Kupfer gefällt. Man erkennt dies daran mit Gewissheit, dass eine kleine Probe der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gebräunt wird. Man untersucht jetzt, ob auch alles Zink gelöst ist, indem man mit einem Glasstabe fühlt, ob kein hartes Körperchen mehr vorhanden, und indem man beobachtet, ob bei Zusatz von etwas Salzsäure keine Entwickelung von Wasserstoff mehr stattfindet. Ist man auch in dieser Beziehung sichergestellt, so drückt man das Kupfer mit dem Glasstabe zusammen, giesst die klare Flüssigkeit ab (was sehr gut von Statten geht), bringt rasch siedendes Wasser in die Schale, giesst wieder ab und wiederholt dies, bis das Waschwasser ganz frei von Salzsäure ist. Man giesst jetzt das Wasser möglichst vollständig ab, spült die Schale mit starkem Alkohol aus, bringt sie in ein auf 100° C. erhitztes Trockenschränkchen und wägt sie mit dem vollkommen getrockneten Kupfer nach dem Erkalten. Hat man keine Platinschale zur Hand, so lässt sich

*) Ich führe absichtlich diese Stelle an, weil ich es für Unrecht halten würde, wenn man die Methode, das Kupfer durch Eisen zu fällen, als Methode von Kerl, und die, es mit Zink zu fällen, als Methode von Fr. Mohr bezeichnete. Ich sage dies im Hinblick auf die Abhandlung von Fr. Mohr, Annal. der Chem. u. Pharm. 96. 215, und Bodemann's Probirkunst von Kerl, Seite 220.

die Fällung auch recht gut in einem Porzellantiegel oder Glasschälchen ausführen, nur erfordert sie etwas mehr Zeit, weil der galvanische Gegensatz zwischen Platin und Zink fehlt, auch bekommt man alles Kupfer in losen Massen, nicht wie bei der Ausführung in Platingefässen fest an der Wandung haftend. — Die Resultate sind sehr genau. Die directen Versuche Nr. 69 lieferten 100,0 und 100,06 statt 100, — gleich befriedigende Resultate erhielt Fr. Mohr, a. a. O. bei Fällung im Porzellantiegel*).

Anstatt des Zinks, welches nicht immer rein genug zu beschaffen ist, kann man sich auch des Cadmiums bedienen, welches sich nicht so stürmisch als Zink in stärker sauren Kupferlösungen auflöst. Man wendet es in der Stängelchenform an, in welcher es gewöhnlich im Handel vorkommt (Classen**).

b. Durch Ausfällung mittelst des galvanischen Stromes.

Anstatt das Kupfer durch Zink oder Cadmium auszufällen, kann man es auch mit vollkommen gutem Resultate mittelst des galvanischen Stromes niederschlagen, und diese Fällungsweise macht das Resultat nicht nur unabhängig von der oft nicht genügenden Reinheit des Zinks oder Cadmiums, sondern liefert auch das Kupfer als compacten, leicht auszuwaschenden und zu bestimmenden Niederschlag.

In den Laboratorien von Kupferhüttenwerken, woselbst täglich viele Kupferbestimmungen auszuführen sind, spielt daher die elektrolytische Bestimmungsmethode in neuerer Zeit eine grosse Rolle, und dort lohnt es sich dann auch, constante Batterien aufzustellen und das ganze Verfahren fabrikmässig zu organisiren, wie es von Luckow geschehen und von der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hüttendirection in Eisleben bewährt gefunden worden ist***). — Einen kleinen elektrolytischen Apparat, ohne getrennte Batterie, für einzelne Ausfällungen hat Ullgren beschrieben und empfohlen †).

c. Durch Glühen im Wasserstoffstrom.

Die Sauerstoffverbindungen des Kupfers gehen, im Strom reinen Wasserstoffgases geglüht, in metallisches Kupfer über. Diese Reduction eignet sich daher sehr gut zu deren Analyse und man zieht es zuweilen vor, das nach 1. a. oder b. erhaltene Kupferoxyd so-

*) Die Angabe Storer's (On the alloys of copper and zink, Cambridge 1860, p. 47), dass das gefällte Kupfer Wasser zurückhalte, habe ich nicht bestätigt gefunden (analyt. Belege Nr. 70).

**) Journ. f. prakt. Chem. 96. 259.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 23 u. 11. 1, — vergl. auch Gibbs, daselbst 3. 334 und Lecoq de Boisbaudan, daselbst 7. 253. †) Daselbst 7. 442.

gleich, oder nach vorhergegangenem Wägen (in welchem Falle die Ueberführung in Kupfer zur Controle dient) zu reduciren.

3. *Bestimmung als Kupfersulfür.*

a. Durch Fällung als Schwefelkupfer. Man versetzt die Lösung, welche am besten mässig sauer ist, und die namentlich keinen grossen Ueberschuss von Salpetersäure enthalten darf, je nach der Menge des Kupfers, entweder mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, oder man fällt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Enthält die Flüssigkeit keine Salpetersäure, so ist es zweckmässig, die Flüssigkeit, während man Schwefelwasserstoff einleitet, fast zum Sieden zu erhitzen, weil der Niederschlag dadurch dichter wird und sich leichter auswaschen lässt. Nach völliger Ausscheidung und nachdem man sich überzeugt hat, dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch starkes Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gefärbt oder gefällt wird, filtrirt man rasch ab, wäscht den Niederschlag ohne Pause mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und trocknet ihn im Filter etwas rasch. Man bringt denselben nun in einen gewogenen schmalen Porzellantiegel, mischt die Asche des Filters und etwas reinen gepulverten Schwefel zu und glüht im Wasserstoffstrom (§. 108, Fig. 79) stark (am besten auf dem Gasgebläse). Die Resultate sind sehr genau (H. Rose*).

Diese schon von Berzelius und später von Brunner empfohlene Methode hat erst durch den von H. Rose eingeführten Apparat eine so praktische Gestaltung bekommen, dass sie mit vollstem Rechte empfohlen werden kann. Sie ist in meinem Laboratorium in häufigem Gebrauche. — Glüht man den Niederschlag des Schwefelkupfers anstatt im Wasserstoffstrom im bedeckten Porzellantiegel, nimmt denselben von Zeit zu Zeit vom Feuer und öffnet ihn auf wenige Secunden, so erhält man Cu_2S, CuO, welcher Verbindung je nach Umständen Kupferoxyd oder Kupfersulfür beigemengt sein kann. Da nun der Procentgehalt des Kupferoxyds und des Kupfersulfürs an Kupfer gleich ist, so lässt sich auch aus diesem Rückstand der Kupfergehalt berechnen (Ulrici**). Die Methode gestaltet sich so einfacher, ist aber nicht ganz so genau, als die zuvor erwähnte.

b. Durch Fällung als Kupferrhodanür (nach Rivot***). Man versetzt die von Salpetersäure und freiem Chlor möglichst freie Lösung der Kupferverbindung, welche keine oder nur sehr wenig freie Säure enthält, mit schwefliger oder unterphosphoriger Säure in zureichender Menge und fügt eine Auflösung von Rhodankalium in möglichst geringem Ueberschuss zu. Das Kupfer schlägt sich als weisses Kupferrhodanür nieder. Man lässt es bei gewöhnlicher Temperatur sich absetzen,

*) Poggend. Annal. 110. 138.

**) Journ. f. prakt. Chem. 107. 110.

***) Compt. rend. 38. 868. — Journ. f. prakt. Chem. 62. 252.

filtrirt, mengt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag sammt der Filterasche mit gepulvertem reinem Schwefel, glüht im Wasserstoffstrom in dem in a. besprochenen Apparat und wiederholt dies Glühen mit Schwefel bis zu constant bleibendem Gewicht. Das Kupferrhodanür kann jedoch auch auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° C. getrocknet und gewogen werden. Der auf letztere Art ausgeführte Versuch Nr. 71 gab 99,66 statt 100. Das Verfahren liefert befriedigende, aber immer eher etwas zu niedrige Resultate, weil das Kupferrhodanür nicht absolut unlöslich ist. Bei Anwesenheit grösserer Mengen freier Säure steigert sich der Verlust.

c. Kupferoxyd, Kupferoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd und viele andere Kupfersalze, aber nicht Chlor-, Brom- oder Jod-Kupfer, können auch ganz direct, indem man sie mit Schwefelpulver mengt und in der in a. besprochenen Weise im Wasserstoffstrom glüht, in Kupfersulfür verwandelt werden (H. Rose, a. a. O.). Resultate durchaus befriedigend.

Die Eigenschaften des Kupferrhodanürs und des Kupfersulfürs siehe §. 85.

4. *Maassanalytische Methoden zur Bestimmung des Kupfers.*

Von den vielen in Vorschlag gekommenen Methoden, das Kupfer maassanalytisch zu bestimmen, führe ich nachstehend diejenigen ausführlich an, welche sich wirklich in der Praxis bewährt haben, in Betreff der anderen, sofern sie überhaupt beachtenswerth sind, muss ich es bei Besprechung des Princips und Angabe der Quellen bewenden lassen.

a. Methode von de Haen*).

Diese in meinem Laboratorium ermittelte Methode**) empfehle ich namentlich, wenn es sich darum handelt, kleine Kupfermengen rasch zu bestimmen. Sie beruht auf der Thatsache, dass, wenn ein gelöstes Kupferoxydsalz mit überschüssigem Jodkalium gemischt wird, sich Kupferjodür und freies Jod ausscheiden, welches letztere in der Jodkaliumlösung gelöst bleibt: $2\,(CuO, SO_3) + 2\,KJ = Cu_2J + 2\,KO, SO_3 + J.$ — Bestimmt man nun das Jod nach der Bunsen'schen Methode oder mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146), so erfährt man die Menge des Kupfers, da 1 Aeq. Jod (126,85) 2 Aeq. Kupfer (63,4) entspricht. Bei der

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 91. 237.

**) Brown, welcher 1857 dieselbe Methode (Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, 65) nochmals als neu veröffentlichte, scheint von der bereits 1854 erfolgten Publication keine Kenntniss gehabt zu haben. (Auch die kleine Abweichung, das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron [nach Schwarz] statt mit schwefliger Säure [nach Bunsen] zu bestimmen, findet sich schon in dem 1855 erschienenen Lehrbuche der Titrirmethode von Mohr, I. 387.) — Das Gleiche gilt von Rümpler, der 1868 (Journ. f. prakt. Chem. 105. 193) die Methode mit geringer Modification als neu mittheilte.

Ausführung verfährt man zweckmässig folgendermaassen. Man führt das Kupfer in schwefelsaure Lösung über, welche am besten neutral ist, aber auch ohne allen Nachtheil eine mässige Menge freie Schwefelsäure enthalten kann. Die Lösung verdünnt man in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen, so zwar, dass 100 CC. etwa 1 bis 2 Grm. Kupferoxyd enthalten. Man bringt jetzt etwa 10 CC. Jodkaliumlösung (1 Jodkalium in 10 Wasser) in eine Stöpselflasche, fügt 10 CC. der besagten Kupferlösung zu, mischt, lässt 10 Minuten stehen, und bestimmt alsdann das ausgeschiedene Jod, sei es mit schwefliger Säure und Jod (§. 146. 1.), sei es mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146. 2). — Eisenoxyd und andere das Jodkalium zersetzende Substanzen, ferner freie Salpetersäure, auch freie Salzsäure in der Kupferlösung sind auszuschliessen, auch nimmt die Genauigkeit der Resultate ab, wenn man die mit Jodkalium vermischte Kupferlösung zu lange stehen lässt, bevor man schweflige Säure, beziehungsweise unterschwefligsaures Natron zusetzt. — Vermeidet man diese Punkte, so sind die Resultate genau. So erhielt Herr de Haen statt 0,3566 Kupfervitriol 0,3567, — statt 100 metallischen Kupfers 99,89 und 100,1. Weitere Versuche über denselben Gegenstand (Anal. Belege Nr. 72) haben mich belehrt, dass die genannte Methode zwar befriedigende, aber doch nicht stets so genaue Resultate liefert, wie man aus den angeführten de Haen'schen Zahlen entnehmen könnte. — Versuche, den nachtheiligen Einfluss anwesender Salpetersäure dadurch zu beseitigen, dass ich — nach Fr. Mohr's Vorschlag — zu der Salpetersäure enthaltenden Lösung erst Ammon im Ueberschuss, dann Salzsäure bis zum geringen Vorwalten setzte, gaben mir sehr unbefriedigende Resultate. Der Grund davon ist der, dass eine mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von salpetersaurem Ammon schon nach kurzer Zeit aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit zu setzen beginnt.

b. Methode von Parkes*), nebst Modification von H. Fleck**).

Parkes gründete auf die Einwirkung von Cyankaliumlösung auf ammoniakalische Kupferoxydlösung eine rasch ausführbare Kupferbestimmungsmethode. Beim Zusatz des Cyankaliums zu der lasurblauen Flüssigkeit verschwindet die blaue Farbe, es bilden sich $Cu_2 Cy$, $NH_4 Cy$ und KO, während 1 Aeq. Cyan ausgeschieden wird, welches, auf das freie Ammoniak einwirkend, Harnstoff, oxalsauren Harnstoff, Cyanammonium und ameisensaures Ammon liefert (Liebig***). Die Zersetzung ist aber keine gleichmässige, es hat vielmehr die Menge und Concentration des Ammons einen bedeutenden Einfluss auf dieselbe, vergl. Liebig (a. a. O.), ferner meine Versuche (Anal. Belege Nr. 73. a.), aus denen

*) Mining Journal 1851.
**) Polytechn. Centralbl. 1859. 1313.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 118.

hervorgeht, dass auch anwesende neutrale Ammonsalze die Resultate verändern, ferner Fleck (a. a. O.), v. Wolfskron*), Steinbeck**) und Kirpitschow***).

Fleck schlug folgende Modification des Verfahrens vor. — Man verwende statt des Aetzammoniaks eine Auflösung von anderthalbkohlensaurem Ammon (1 : 10) unter Erwärmung auf etwa 60° C. und erleichtere das Erkennen der Endreaction durch Zusatz von 2 Tropfen Ferrocyankaliumlösung (1 : 20), wodurch weder die blaue Farbe der Lösung noch ihre Klarheit geändert wird. Man stellt zunächst den Wirkungswerth der Cyankaliumlösung fest, indem man sie auf eine Kupferlösung von bekanntem Gehalte wirken lässt, und wendet sie dann auf die zu untersuchende Kupferlösung an. — Beim Zutröpfeln der Cyankaliumlösung zu der auf 60° C. erwärmten blauen Lösung tritt deutlicher Cyangeruch auf, die Farbe nimmt mehr und mehr ab. Sobald das Kupferammoniakdoppelsalz zerstört ist, färbt sie sich durch das Auftreten von Ferrocyankupfer roth, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und mit dem Zusatz eines letzten Tropfens Cyankaliumlösung verschwindet diese Färbung wieder, so dass die Flüssigkeit nun ganz farblos erscheint.

Die so modificirte Methode liefert zwar übereinstimmendere, aber immer nur annähernde Resultate †). Wo solche genügen, empfiehlt sie sich ihrer Bequemlichkeit halber.

Ich habe namentlich gefunden, dass auch bei dieser Methode die Anwesenheit von Ammonsalzen nicht ohne Einfluss ist (analyt. Belege Nr. 73. b.), weshalb die Methode nur brauchbar erscheint, wenn die Feststellung des Wirkungswerthes der Cyankaliumlösung und die Prüfungen damit unter sehr ähnlichen Verhältnissen ausgeführt werden.

Auf diesem letzteren Grundsatze beruht die Methode von Steinbeck††), welche zur Bestimmung des Kupfergehaltes der Mansfelder Schiefer ermittelt und von der Mansfelder Ober-Berg- und Hütten-Direction prämiirt worden ist. Sie besteht darin, dass aus der salzsauren Lösung durch in Berührung mit Platin befindliches Zink das Kupfer zunächst metallisch ausgefällt wird. Nachdem es ausgewaschen worden, löst man das Kupfer in einer bestimmten Menge Salpetersäure, fügt eine bestimmte Menge Ammoniak hinzu und setzt alsdann zu dieser Lösung die titrirte Lösung des Cyankaliums bis zur Entfärbung. Da auf diese Weise in der Lösung stets nur eine bestimmte und nicht sehr verschiedene Menge von Ammoniak und von salpetersaurem Ammon sich befindet, so fallen die Resultate übereinstimmend und in dem Falle auch

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 403.

**) Daselbst 8. 16.

***) Zeitschr. f. Chem. (II) 7. 207.

†) Fleck verbrauchte bei sechs Versuchen, bei denen absichtlich verschiedene Mengen kohlensaures Ammon verwendet wurden, für 100 CC. Kupferlösung: im Minimum 15,2, im Maximum 15,75, im Mittel 15,46 CC. Cyankaliumlösung.

††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 8.

sehr annähernd richtig aus, wenn die Cyankaliumlösung auf eine der zu bestimmenden Kupfermenge annähernd gleiche gestellt worden ist, welche man auf dieselbe Art in ammoniakalische Lösung gebracht hat. Der Cyankaliumlösung gibt man eine solche Stärke, dass 1 CC. 0,005 Grm. Kupfer entspricht.

c. Methoden, welche auf der Ausfällung des Kupfers durch Schwefelnatrium beruhen.

Auf dieser Grundlage beruht zunächst die Methode von Pelouze. Nach dieser bringt man die als Maass dienende bekannte wie die zu bestimmende unbekannte Kupfermenge, durch Uebersättigung der sauren oder neutralen Kupferoxydsalzlösung mit Ammoniak, in ammoniakalische Lösung, erhitzt diese auf 60 bis 80° C. und setzt Schwefelnatriumlösung zu, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit eben verschwunden ist. Der bei dieser Temperatur entstehende Niederschlag ist 5 CuS + CuO. — Da die Höhe der Temperatur auf die Zusammensetzung des Kupferoxysulfurets nicht ohne Einfluss ist, auch das Verschwinden der blauen Farbe keine besonders scharfe Endreaction ist, so haben Fr. Mohr*) und Künzel**) die Methode modificirt. Ersterer fällt in der Kälte (in welchem Falle Kupfersulfid niederfällt) und ermittelt den beginnenden Ueberschuss des Schwefelnatriums mit alkalischer Bleilösung, — letzterer fällt in der Siedhitze (in welchem Falle sich das niederfallende Oxysulfuret rasch absetzt) und erkennt die vollendete Ausfällung des Kupfers daran, dass ein Tropfen der Flüssigkeit frisch gefälltes hydratisches Schwefelzink nicht mehr braun färbt. Die Schwefelnatriumlösung verdünnt man so, dass 1 CC. etwa 0,01 Grm. Kupfer ausfällt. Zum Titriren derselben dient eine Kupferlösung, welche 10 Grm. Kupfer im Liter enthält. Man nimmt von derselben 20 CC., entsprechend 0,2 Grm. Kupfer, übersättigt mit Ammoniak, verdünnt mit Wasser, erhitzt zum Kochen und setzt Schwefelnatriumlösung zu, bis die Endreaction erreicht ist. Das erforderliche Schwefelzink bereitet man auf die Weise, dass man gewöhnliches Zink in Salzsäure löst, die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und mit wenig Schwefelnatriumlösung zum Kochen erhitzt, wodurch das in die Lösung übergegangene Blei ausgefällt wird. Die filtrirte Lösung versetzt man darauf mit so viel Schwefelnatriumlösung, dass noch etwas Zink gelöst bleibt und vertheilt den entstandenen Brei gleichmässig auf mehrfach über einander gelegtes Fliesspapier.

Die Methode gibt nach Künzel bei genauem Arbeiten Fehlerdifferenzen von höchstens 0,25 Proc. und ist somit für technische Zwecke vollkommen brauchbar.

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl., S. 429.

**) Journ. f. prakt. Chem. 88. 486, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 373.

d. Methoden, welche auf der Reduction des Kupferchlorids durch Zinnchlorür beruhen.

Auf diese Reaction gründete zuerst E. Mulder*) eine Methode der Kupferbestimmung, indem er Indigcarmin als Indicator benutzt. Fr. Weil**) fand, dass bei genügendem Salzsäuregehalt der Lösung die eintretende Entfärbung der heissen Flüssigkeit die beendete Reduction schon erkennen lässt. Letzterer bereitet die Zinnchlorürlösung durch Auflösen von 6 Grm. Zinn (Stanniol) in 200 CC. heisser Salzsäure und Verdünnen mit ausgekochtem Wasser bis zum Liter, — die Kupferlösung, auf welche die Zinnchlorürlösung vor jeder neuen Versuchsreihe gestellt wird, durch Auflösen von 7,867 Grm. zerriebenem und zwischen Löschpapier gepresstem Kupfervitriol, worin 2 Grm. Kupfer, zum halben Liter. — Man bringt alsdann 25 CC. der Kupferlösung, enthaltend 0,1 Grm. Kupfer, in einen etwa 100 CC. fassenden Kolben aus farblosem Glase, fügt 5 CC. reine concentrirte Salzsäure zu, erhitzt zum gelinden Sieden und setzt anfangs rasch, zuletzt tropfenweise, Zinnchlorürlösung zu der im Sieden zu erhaltenden Kupferlösung, bis die Flüssigkeit so farblos wie destillirtes Wasser erscheint. Man fügt jetzt nochmals 5 CC. Salzsäure zu, beobachtet ob hierdurch etwa wieder eine geringe Färbung hervorgebracht wird und nimmt diese nöthigenfalls durch einige Tropfen Zinnchlorürlösung weg. Will man sich zu weiterer Sicherheit überzeugen, dass die Endreaction wirklich erreicht worden ist, so versetzt man eine kleine Probe nach dem Abkühlen mit einem Tropfen Quecksilberchloridlösung. Erfolgt keine sichtbare Trübung, so waltet das Zinnchlorür noch nicht vor. Man kann daher noch etwas davon zusetzen, bis eine schwache Quecksilberchlorürausscheidung erfolgt, muss aber dann von der verbrauchten Menge des Zinnchlorürs 0,05 CC. in Abzug bringen. — Bei der Anwendung verfährt man wie bei der Titrestellung. Vorhandene Salpetersäure ist zunächst durch Abdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure zu entfernen. — Ist Eisenoxyd zugegen, so wird dies mit dem Kupferchlorid reducirt. Man fällt alsdann aus einer zweiten Probe der Lösung das Kupfer mit Zink unter Zusatz von Platindraht in der Hitze, bestimmt das hierbei erhaltene Eisenoxydul mit Chamäleon oder chromsaurem Kali (§. 112) und kann dann leicht berechnen, welcher Antheil der verbrauchten Zinnchlorürlösung zur Reduction des Eisenoxyds gedient hat; der Rest entspricht dem Kupferchlorid. — Oder man wäscht das gefällte Kupfer aus, bringt es in schwefelsaure Lösung und reducirt diese mit Zinnchlorür. Die von Weil mitgetheilten Beleganalysen ergeben befriedigende Resultate.

e. Schwarz***) fällt aus der Lösung weinsteinsauren Kupferoxydkalis das Kupfer durch Erhitzen mit Traubenzuckerlösung als Oxydul,

*) Jahresber. von Kopp u. Will 1860. 613. **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 297. ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 84. 84.

filtrirt dieses ab, wäscht es aus, erwärmt es mit Eisenchlorid und Salzsäure und bestimmt das nach dem Schema $Cu_2O + Fe_2Cl_3 + HCl = 2\ CuCl + 2\ FeCl + HO$ gebildete Eisenchlorür mit Chamäleon*). — f. E. Fleischer**) fällt das Kupfer als Rhodanür (§. 119. 3. b.), kocht den ausgewaschenen Niederschlag mit Kalilauge und erhält so Kupferoxydul, — oder er fällt unter Zusatz von Zinnchlorür mit Jodkalium das Kupfer als Jodür. Jenes oder dieses bringt er mit gelöstem schwefelsaurem Eisenoxyd zusammen, bestimmt das entstandene Eisenoxydul und berechnet daraus das Kupfer. — g. F. Fleitmann***) fällt das Kupfer mit Zink, bringt das ausgewaschene mit Eisenchlorid und Salzsäure zusammen ($Cu + Fe_2Cl_3 = CuCl + 2\ FeCl$) und bestimmt das erzeugte Eisenchlorür. — h. H. Schwarz†) setzt zur essigsauren Lösung des Kupfers xanthogensaures Kali, bis eben keine Fällung mehr entsteht. Da die anderen Schwermetalle, mit Ausnahme des Zinks, durch dieses Reagens aus essigsaurer Lösung auch Fällung erleiden, so muss das Kupfer zunächst von denselben getrennt werden.

Wie man erkennt, erfordern die Methoden e bis h vorherige Fällung oder Isolirung des Kupfers in einer oder der anderen Weise; sie können daher — abgesehen von Anderem — den Gewichtsbestimmungen gegenüber nur in ganz besonderen Fällen Vortheile gewähren.

§. 120.

6. Wismuthoxyd.

a. Auflösung.

Das metallische Wismuth, das Oxyd und alle sonstigen Wismuthverbindungen löst man am zweckmässigsten in mehr oder weniger verdünnter Salpetersäure. Salzsaure Wismuthlösungen lassen, wenn sie concentrirt sind, beim Abdampfen etwas Chlorwismuth entweichen, was wohl zu beachten.

b. Bestimmung.

Das Wismuth wird als *Oxyd*, als *chromsaures Wismuthoxyd*, als *Schwefelwismuth*, als *metallisches Wismuth* oder als *arsensaures Wismuthoxyd* gewogen. In die Form des Oxyds bringt man die Wismuthverbindungen durch Glühen, durch Fällen als basisch kohlensaures Salz oder durch wiederholtes Abdampfen salpetersaurer Wismuthoxydlösung, welchen Bestimmungsweisen zuweilen eine Abscheidung als Schwefelwismuth vorhergeht. Der Bestimmung als metallisches Wismuth geht

*) Chromsaures Kali ist in dem Falle nicht gut anwendbar, weil das Kupferchlorid die Endreaction nicht deutlich erkennen lässt.

) Zeitschrift f. analyt. Chem. 9. 255. *) Annal. d. Chem. u. Pharm. 98. 141. †) Dingl. polyt. Journ. 190. 220 u. 295, auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 462.

ebenfalls häufig eine Fällung als Schwefelwismuth oder auch als basisches Chlorwismuth voran.

Man kann überführen

1. in Wismuthoxyd:

a. *Durch Fällung als kohlensaures Wismuthoxyd*:

Sämmtliche Wismuthverbindungen, welche sich in Salpetersäure zu salpetersaurem Wismuthoxyd lösen, so dass gleichzeitig keine andere Säure in der Lösung bleibt.

b. *Durch Glühen*:

α. Wismuthsalze mit leichtflüchtigen Sauerstoffsäuren. — β. Wismuthsalze mit organischen Säuren.

c. *Durch Abdampfen*:

Wismuth in salpetersaurer Lösung.

d. *Durch Fällung als Schwefelwismuth*:

Die Verbindungen des Wismuths ohne Ausnahme.

2. In chromsaures oder in arsensaures Wismuthoxyd:
Alle in 1. a. genannten Verbindungen.

3. In Schwefelwismuth:

Die Verbindungen des Wismuths ohne Ausnahme.

4. In metallisches Wismuth:

Wismuthoxyd, Wismuthoxydsalze, Schwefelwismuth, basisches Chlorwismuth, in welch letzterer Form das Wismuth aus allen seinen Lösungen gefällt werden kann.

1. *Bestimmung des Wismuths als Oxyd.*

a. Durch Fällung als kohlensaures Wismuthoxyd.

Man versetzt die Wismuthlösung, nachdem man sie, sofern sie zu concentrirt sein sollte, mit Wasser verdünnt hat, mit kohlensaurem Ammon unter Vermeidung eines irgend bedeutenden Ueberschusses (ob durch die Verdünnung mit Wasser basisch salpetersaures Wismuthoxyd niedergeschlagen worden ist oder nicht, ist für die Bestimmung völlig gleichgültig), erhitzt längere Zeit bis fast zum Kochen, filtrirt alsdann, trocknet und glüht. Man verfährt hierbei genau wie beim Glühen des kohlensauren Bleioxyds (§. 116. 1.). Das kohlensaure Wismuthoxyd geht durch das Glühen in reines Oxyd über. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 86. — Die Methode gibt, wenn die angegebenen Bedingungen ihrer Zulässigkeit erfüllt sind, genaue Resultate. Dieselben sind in der Regel um ein Unbedeutendes zu gering, da das kohlensaure Wismuthoxyd in kohlensaurem Ammon nicht absolut unlöslich ist. —

Würde man auf die angegebene Art das Wismuth aus einer Schwefelsäure oder Salzsäure enthaltenden Lösung fällen, so bekäme man ein unrichtiges Resultat, weil alsdann mit dem basisch kohlensauren Oxyd basisch schwefelsaures Wismuthoxyd, beziehungsweise basisches Chlorwismuth niederfallen würde, welche durch überschüssiges kohlensaures Ammon nicht zersetzt werden. — Filtrirte man den Niederschlag ohne zu erwärmen ab, so würde man einen bedeutenden Verlust erleiden, weil in dem Falle sich noch nicht alles basisch kohlensaure Wismuthoxyd ausgeschieden hätte (Vers. Nr. 74).

b. Durch Glühen.

α. Verbindungen wie kohlensaures oder salpetersaures Wismuthoxyd glüht man in einem Porzellantiegel, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen.

β. Bei Verbindungen mit organischen Säuren verfährt man wie bei den entsprechenden Kupferverbindungen §. 119. 1. c.

c. Durch Abdampfen.

Man dampft die salpetersaure Wismuthoxydlösung in einer Porzellanschale im Wasserbade ab, bis das neutrale Salz in syrupdicker Lösung zurückbleibt, setzt Wasser zu, löst die entstehenden weissen Krusten mit einem Glasstabe von den Wänden ab, verdampft wieder im Wasserbade, fällt neuerdings mit Wasser und wiederholt dies im Ganzen drei bis vier Mal. Nachdem die auf dem Wasserbade stehende trockne Masse Geruch nach Salpetersäure nicht mehr wahrnehmen lässt, übergiesst man den Inhalt der Schale nach völligem Erkalten mit einer kalten Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Ammon in 500 Thln. Wasser, lässt kurze Zeit in Berührung, filtrirt, wäscht mit der Lösung von salpetersaurem Ammon aus, trocknet und glüht (§. 53). Resultate sehr befriedigend (J. Löwe*).

d. Durch Fällung als Schwefelwismuth.

Man fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser oder Gas. (Dem zum Verdünnen bestimmten Wasser setzt man etwas Essigsäure zu, so dass kein basisches Salz gefällt wird.) Wenn der Schwefelwasserstoff stark vorwaltet, der Niederschlag sich abgesetzt hat und man durch nochmaligen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser die Ueberzeugung gewonnen hat, dass alles Wismuth ausgefällt ist, filtrirt man, während die Flüssigkeit noch stark nach Schwefelwasserstoff riecht, den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus. — Oder man versetzt mit Ammon, bis die freie Säure

*) Journ. f. prakt. Chem. 74. 344.

möglichst abgestumpft ist, dann mit Schwefelammonium im Ueberschuss und lässt einige Zeit digeriren.

Den abfiltrirten Niederschlag kann man nun in dreierlei Weise behandeln, je nachdem man ihn als Schwefelwismuth wägen, in metallisches Wismuth oder aber in Oxyd überführen will. Jene Methoden werden in 3. und 4. beschrieben, letztere ist hier zu besprechen.

Man behandelt den ausgewaschenen Niederschlag, nachdem man ihn von dem auf einer Glasplatte ausgebreiteten Filter abgespritzt hat, oder auch, wenn dies nicht thunlich wäre, das Filter mit dem noch feuchten Niederschlage mit mässig starker Salpetersäure in gelinder Wärme bis zur völligen Zersetzung, verdünnt mit Wasser, dem man etwas Essigsäure oder Salpetersäure zugesetzt hat, filtrirt, wäscht mit eben solchem Wasser das Filter aus und fällt das Filtrat nach a.

2. *Bestimmung des Wismuths als chromsaures Wismuthoxyd* (nach J. Löwe*).

Man giesst die möglichst neutrale, nöthigenfalls von überschüssiger Salpetersäure durch Abdampfen im Wasserbade befreite Wismuthoxydlösung in eine in einer Porzellanschale befindliche warme Auflösung von reinem saurem chromsaurem Kali unter Umrühren ein und sorgt dafür, dass das chromsaure Alkali etwas vorwaltet. Das Gefäss, in dem sich die Wismuthlösung befand, spült man mit salpetersäurehaltigem Wasser nach. Der entstandene Niederschlag muss durch seine ganze Masse orangegelb und dicht sein, ist er eigelb und flockig, so fehlt es an chromsaurem Kali. Nach Zusatz einer neuen Menge desselben kocht man in dem Falle, bis der normale Zustand eingetreten, vermeidet aber immer einen zu grossen Ueberschuss des Kalisalzes. Man kocht jetzt den Inhalt der Schale unter Umrühren 10 Minuten lang, wäscht den Niederschlag anfangs durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und Decantiren durch ein gewogenes Filter, zuletzt auf diesem mit siedendem Wasser vollständig aus, trocknet denselben bei etwa 120° C. und wägt. Eigenschaften und Zusammensetzung des Niederschlags §. 86. Resultate recht befriedigend.

3. *Bestimmung des Wismuths als Schwefelwismuth.*

Man fällt das Wismuth nach 1. d. als Schwefelwismuth, befreit es, sofern ihm freier Schwefel beigemengt ist, davon durch Auskochen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron oder durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff (vergleiche die Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid, §. 118. 3.), filtrirt auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter ab, trocknet bei 100° C. und wägt.

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 464.

Beim Trocknen ist Vorsicht nöthig. Anfangs nimmt das Filter mit dem Niederschlag an Gewicht ab, indem Wasser verdunstet, später nimmt es an Gewicht wieder zu, indem das Schwefelwismuth Sauerstoff aufnimmt. Man wäge daher von $1/2$ Stunde zu $1/2$ Stunde und betrachte das erhaltene niedrigste Gewicht als das richtige, vergl. analyt. Belege Nr. 52. Eigenschaften und Zusammensetzung §. 86. g.

Das Schwefelwismuth durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Wismuth zu verwandeln, ist nicht rathsam, da die vollständige Umwandlung sehr lange Einwirkung erfordert. In Betreff der Reduction mit Cyankalium siehe 4.

4. *Bestimmung des Wismuths als metallisches Wismuth.*

Man schmelzt das zu reducirende Wismuthoxyd, Schwefelwismuth oder basische Chlorwismuth in einem nicht zu kleinen Porzellantiegel mit etwa der fünffachen Menge gewöhnlichen Cyankaliums. Oxyd und basisches Chlorwismuth erfordern zur vollständigen Reduction kürzeres Schmelzen bei geringerer Hitze, Schwefelwismuth längeres Schmelzen bei grösserer Hitze. Die Operation ist gelungen, wenn man nach dem Behandeln mit Wasser Metallkörner erhält. Man wäscht dieselben erst rasch und vollständig mit Wasser, dann mit wässerigem, zuletzt mit starkem Alkohol, trocknet und wägt. Zeigt sich, wenn man Schwefelwismuth reducirt, bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser ausser den Metallkörnern noch ein schwarzes Pulver (ein Gemenge von Wismuth mit Schwefelwismuth), so muss letzteres nochmals mit Cyankalium geschmolzen werden.

Um die Unrichtigkeit zu vermeiden, welche daraus hervorgehen kann, dass der Tiegel angegriffen wird und Porzellantheilchen sich bei dem metallischen Wismuth befinden, wägt man den Tiegel sammt einem darin getrockneten Filterchen vor dem Versuch, sammelt das Wismuth auf dem Filterchen, trocknet es darin und wägt schliesslich das gefüllte Filter wieder sammt dem Porzellantiegel. Man erkennt, dass die Gewichtszunahme gleich dem Wismuth ist. Resultate gut (H. Rose*).

Die Fällung des Wismuths als basisches Chlorwismuth und die Reduction desselben mit Cyankalium ist von H. Rose**) empfohlen worden. Um jene auszuführen, stumpft man einen etwa vorhandenen grösseren Ueberschuss an freier Säure mit Kali, Natron oder Ammon fast ab, fügt, — wenn nicht schon Salzsäure vorhanden — Chlorammonium in genügender Menge, dann ziemlich viel Wasser zu. Nach längerem Stehen prüft man, ob eine Probe der überstehenden klaren Flüssigkeit durch weiteren Wasserzusatz etwa noch getrübt wird, und setzt, wenn dies der Fall, zum Ganzen noch so lange Wasser, bis die Ausfällung vollständig ist. Man filtrirt schliesslich den Niederschlag ab, wäscht

*) Poggend. Annal. 91. 104 und 110. 136. **) Poggend. Annal. 110. 425.

ihn vollständig mit kaltem Wasser aus und schmelzt den getrockneten nach Angabe mit Cyankalium. — Den Niederschlag bei 100° C. zu trocknen und zu wägen und daraus nach der Formel 2 BiO_3 + $BiCl_3$ das Wismuth zu berechnen, ist weniger räthlich, da er sich beim Auswaschen, wenn man zum Waschwasser nicht ein wenig Salzsäure fügt (was seine Unannehmlichkeiten hat, wenn der Niederschlag auf einem zu trocknenden Filter gesammelt werden soll), etwas zersetzt, auch, wenn Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. zugegen sind, Antheile dieser Säure enthält. Resultate genau.

5. *Bestimmung des Wismuths als arsensaures Wismuthoxyd.*

H. Salkowski*) empfiehlt — sich stützend auf die schon von Scheele angegebene und als richtig befundene Thatsache, dass arsensaures Wismuthoxyd in Salpetersäure vollkommen unlöslich ist — die Bestimmung des Wismuths als bei 100 bis 120° C. getrocknetes arsensaures Wismuthoxyd (BiO_3, AsO_5, HO). Man fällt die durch Salpetersäure saure, von anderen Säuren freie Lösung des salpetersauren Wismuthoxyds mit Arsensäure im mässigen Ueberschuss, rührt so um, dass man mit dem Glasstab die Wandungen des Becherglases nicht reibt (sonst setzt sich der krystallinische Niederschlag an den geriebenen Stellen sehr fest an), lässt einige Stunden ohne Erwärmen stehen, sammelt den schweren Niederschlag auf einem bei 120° C. getrockneten Filter und wäscht aus, bis das Waschwasser eine gelinde Trübung zu zeigen beginnt. Nach dem Trocknen bei 120° wägt man. Glühen des Niederschlages empfiehlt sich nicht, weil selbst bei Anwendung von salpetersaurem Ammon die Filterkohle reducirend wirkt. — Die von Salkowski mitgetheilten Beleganalysen lieferten 99,88 bis 100,02 statt 100.

§. 121.

7. Cadmiumoxyd.

a. Auflösung.

Cadmium, Cadmiumoxyd und alle in Wasser unlöslichen Cadmiumverbindungen löst man in Salzsäure oder Salpetersäure.

b. Bestimmung.

Das Cadmium wird nach §. 87 entweder als *Oxyd* oder als *Schwefelcadmium* gewogen. — Es lässt sich aber auch als *schwefelsaures Salz* wägen und — wenn keine sonstigen durch Oxalsäure fällbaren Basen vorhanden sind — maassanalytisch bestimmen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 104. 170. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 205.

Man kann verwandeln in

1. Cadmiumoxyd:

a. *Durch Fällen*:

Die in Wasser löslichen Verbindungen, — diejenigen unlöslichen, deren Säure beim Auflösen in Salzsäure entfernt wird, — Cadmiumsalze mit organischen Säuren.

b. *Durch Glühen*:

Die Cadmiumsalze mit leicht flüchtigen oder leicht zersetzbaren unorganischen Sauerstoffsäuren.

2. Schwefelcadmium:

Sämmtliche Cadmiumverbindungen ohne Ausnahme.

3. Schwefelsaures Cadmiumoxyd.

Alle Cadmiumverbindungen, sofern keine sonstigen nichtflüchtigen Substanzen vorhanden sind.

1. *Bestimmung als Cadmiumoxyd.*

a. Durch Fällung.

Man fällt mit kohlensaurem Kali und glüht den ausgewaschenen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, wodurch er in reines Oxyd übergeht. Verfahren beim Fällen wie bei Zink §. 108. 1. a. — Da das Cadmiumoxyd, welches am Filter hängen bleibt, leicht reducirt und verflüchtigt wird, so muss, um dies zu verhüten, Vorsicht angewandt werden. Zunächst wähle man ein Filter von dünnem Papier, bringe den getrockneten Niederschlag möglichst vollständig in den Tiegel, sodann befeuchte man das wieder in den Trichter eingesetzte Filter mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Ammon, lasse es wieder trocken werden, lege es dann wie üblich zusammen und verbrenne es vorsichtig in der Platinspirale. Nachdem man die Asche zu dem Niederschlag in den Tiegel gebracht hat, glühe man vorsichtig, so dass die Einwirkung reducirender Gase vermieden wird, setze das Glühen ziemlich lange fort und wäge endlich. Da das kohlensaure Cadmiumoxyd den letzten Rest der Kohlensäure schwer abgibt, so muss das Glühen wiederholt werden, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 87. Resultate meist ein wenig zu niedrig.

b. Durch Glühen.

Verfahren wie bei Zink §. 108. 1. c.

2. *Bestimmung als Schwefelcadmium.*

Man fällt am besten die mässig saure Lösung mit in hinlänglichem Ueberschuss anzuwendendem Schwefelwasserstoff-Wasser oder -Gas. Da

bei zu starkem Vorwalten von Salz- oder Salpetersäure, namentlich bei mangelnder Verdünnung, die Ausfällung unvollständig bleiben kann, so vermeide man solches und prüfe jedenfalls die klar abgesetzte Flüssigkeit, ob eine Probe bei Zusatz von relativ viel Schwefelwasserstoffwasser klar bleibt, bevor man abfiltrirt. — Alkalische Cadmiumlösungen kann man mit Schwefelammonium fällen. — Ist das Schwefelcadmium frei von beigemengtem Schwefel, so sammelt man es ohne Weiteres auf einem gewogenen Filter, wäscht erst mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser, dem man ein wenig Salzsäure zugesetzt hat, dann mit reinem Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt, — enthält es dagegen freien Schwefel, so kann man es davon durch Auskochen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron, oder durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff befreien (Verfahren wie bei Quecksilber §. 118. 3.). Resultate genau. — Zuweilen lässt sich auch dem Niederfallen des Schwefels dadurch vorbeugen, dass man zur Cadmiumlösung Cyankalium fügt bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages, und diese Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt.

Will man das Schwefelcadmium nicht als solches wägen, so erwärme man es sammt dem Filter mit mässig starker Salzsäure, bis der Niederschlag gelöst und der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, filtrire und fälle die Lösung, nachdem man den Ueberschuss der freien Säure durch Abdampfen grösstentheils entfernt hat, nach 1. a.

3. *Bestimmung als schwefelsaures Cadmiumoxyd.*

Verfahren wie bei Magnesia (§. 104. 1.). Das schwefelsaure Cadmiumoxyd (CdO, SO_3) kann relativ stark geglüht werden, bevor es sich zersetzt.

4. *Maassanalytisch* lässt sich das Cadmium nach W. Gibbs*) in der Weise bestimmen, dass man die concentrirte Lösung des schwefelsauren oder salpetersauren Salzes oder des Chlorcadmiums mit überschüssiger Oxalsäure und viel starkem Alkohol versetzt, den Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol auswäscht, in heisser Salzsäure löst und die Oxalsäure mit Chamäleon bestimmt (§. 137). W. G. Leison**) erhielt so befriedigende Resultate.

Anhang zur fünften Gruppe.

§. 122.

8. Palladiumoxydul.

Das Palladiumoxydul führt man zum Behufe seiner Bestimmung in *metallisches Palladium* oder — bei manchen Scheidungen — in *Kalium-Palladiumchlorid* über.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 259. **) Daselbst 10. 343.

1. *Bestimmung als Palladium.*

a. Man versetzt die mit kohlensaurem Natron fast vollkommen neutralisirte Lösung des Palladiumchlorürs mit einer Auflösung von Cyanquecksilber, erhitzt längere Zeit gelinde, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Blausäure riecht, lässt den bei verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit entstehenden gelbweissen Niederschlag von Palladiumcyanür sich absetzen, wäscht ihn erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus, trocknet sehr gut, glüht vorsichtig, zuletzt stark über dem Gebläse, bis alles anfangs gebildete Paracyanpalladium zerstört ist, glüht alsdann im Wasserstoffstrom, weil sich das Palladium während des Glühens etwas oxydirt hat, sperrt aber, sobald man die Lampe wegnimmt, das Wasserstoffgas ab, um einer Absorption desselben von Seiten des Palladiums vorzubeugen und wägt das erhaltene Metall. — Enthält die Lösung salpetersaures Oxydul, so verdampfe man sie erst mit Salzsäure zur Trockne, denn der aus jener erhaltene Niederschlag verpufft beim Glühen (Wollaston). — Resultate genau.

b. Man versetzt die Lösung des Palladiumchlorürs oder salpetersauren Oxyduls mit ameisensaurem Natron oder Kali und erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Das Palladium schlägt sich in glänzenden Blättchen nieder (Döbereiner).

c. Man fällt die saure Palladiumlösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser aus, röstet, löst in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und fällt nach a.

Das *metallische Palladium* läuft in gelinder Glühhitze violett bis blau an, erhält aber in höherer Temperatur seinen Glanz wieder und bewahrt denselben bei rascher Abkühlung z. B. durch kaltes Wasser. Eine merkliche Gewichtsdifferenz findet beim Anlaufen nicht statt. In Wasserstoff wird Palladium, welches Sauerstoff aufgenommen hat, sofort reducirt, beim Erkalten im Wasserstoffstrom hält das Palladium etwas absorbirten Wasserstoff zurück. Palladium schmilzt nur bei sehr hohen Temperaturgraden. Es löst sich leicht in Königswasser, schwer in reiner, leichter in salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, schwer in kochendem Schwefelsäurehydrat.

2. *Bestimmung als Kaliumpalladiumchlorid.*

Man verdampft die Lösung des Chlorpalladiums mit Chlorkalium und Salpetersäure zur Trockne und behandelt die Salzmasse kalt mit Alkohol von 0,833 specif. Gewicht, worin das Kaliumpalladiumchlorid unlöslich ist. Man sammelt es auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° C. und wägt. Resultate ein Geringes zu niedrig, da Spuren des Doppelsalzes in die weingeistige Lösung übergehen (Berzelius). — Anstatt das Kaliumpalladiumchlorid zu wägen, kann man es auch durch

Glühen im Wasserstoffstrom zersetzen, das Chlorkalium mit Wasser ausziehen und das erhaltene metallische Palladium wägen, und dieses Verfahren verdient den Vorzug, weil dabei ein Gehalt des Niederschlages an Chlorkalium keinen Nachtheil bringt.

Das Kaliumpalladiumchlorid ist ein aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes, zinnoberrothes oder, wenn die Kryställchen etwas grösser sind, braunes Pulver. Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in kaltem Weingeist von obiger Concentration fast nicht. Es enthält 26,806 Proc. Palladium.

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxyd, Antimonoxyd, Zinnoxyd, Zinnoxydul, arsenige und Arseniksäure, (Molybdänsäure).

§. 123.

1. Goldoxyd.

a. Auflösung.

Metallisches Gold und sämmtliche in Wasser unlösliche Goldverbindungen erwärmt man mit Salzsäure und fügt nach und nach Salpetersäure zu bis zur erfolgten Lösung, oder man digerirt wiederholt mit starkem Chlorwasser. Letztere Methode wendet man namentlich dann an, wenn man kleine Mengen Gold lösen und beigemengte fremde Oxyde ungelöst lassen will. — Noch geeigneter als Chlor ist nach W. Skey*) zu diesem Behufe Jodtinctur oder bei grösseren Goldgehalten Bromwasser, weil man bei deren Verwendung Lösungen erhält, welche freier sind von anderen Basen, als dies bei Benutzung von Chlorwasser der Fall ist.

b. Bestimmung.

Das Gold wird stets als *reines Metall* gewogen. In diesen Zustand bringt man seine Verbindungen entweder durch Glühen oder durch Fällen als Gold oder Schwefelgold.

Man verwandelt in

Gold:

a. *Durch Glühen*:

Sämmtliche Verbindungen des Goldes, in welchen keine an und für sich fixe Säure oder sonstige fixe Substanz enthalten ist.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 221.

b. *Durch Fällung als Gold:*

Alle Verbindungen ohne Ausnahme, bei denen a. sich nicht anwenden lässt.

c. *Durch Fällung als Schwefelgold:*

Goldverbindungen, wenn sie sich mit gewissen anderen Metallen in einer Lösung befinden, behufs der Scheidung.

Bestimmung als metallisches Gold:

a. Durch Glühen.

Man erhitzt in einem bedeckten Porzellantiegel anfangs sehr gelinde, zuletzt zum Glühen und wägt das rückbleibende reine Gold. — Eigenschaften des Rückstandes §. 88. Resultate höchst genau.

b. Durch Fällung als Gold.

α. Ist die Goldlösung frei von Salpetersäure, so versetzt man sie mit etwas Salzsäure, sofern sie noch keine solche im freien Zustande enthält, fügt eine klare Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in nicht zu geringem Ueberschuss zu, erwärmt gelinde ein paar Stunden hindurch, bis sich das gefällte feine Goldpulver abgesetzt hat, filtrirt, wäscht aus, trocknet und glüht nach §. 52. Die Fällung nimmt man am besten in einer Porzellanschale vor, weil man aus einer solchen das schwere feine Pulver leichter abspülen kann, als aus einem Becherglase. — Die Genauigkeit der Resultate hängt lediglich von der Sorgfalt bei der Ausführung ab, denn Fehlerquellen hat die Methode nicht.

β. Enthält die Goldlösung Salpetersäure, so dampft man sie unter von Zeit zu Zeit erneutem Zusatz von Salzsäure im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ab, nimmt den Rückstand mit Salzsäure enthaltendem Wasser auf und verfährt mit der Lösung nach *α.* Sollte sich der Rückstand nicht klar lösen, d. h. sollte Goldpulver ungelöst bleiben, herrührend von in Chlorür und Gold zerlegtem Chlorid, so ändert dies das Verfahren in keiner Weise.

γ. In Fällen, in welchen man kein Eisen in das Filtrat zu bekommen wünscht, reducirt man das Gold mit Oxalsäure in folgender Weise. Man versetzt die, nöthigenfalls von Salpetersäure nach *β.* befreite, in einem Becherglase befindliche verdünnte Lösung mit Oxalsäure oder mit oxalsaurem Ammon im Ueberschuss, fügt etwas Schwefelsäure hinzu, falls solche noch nicht zugegen sein sollte, und stellt das Glas, mit einer Glasplatte bedeckt, zwei Tage an einen mässig warmen Ort. Nach dieser Zeit findet sich alles Gold in gelben Blättchen ausgeschieden, welche man abfiltrirt, erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser wäscht, trocknet und glüht. — Enthält die zu fällende Goldlösung einen grossen Ueberschuss von Salzsäure, so ist solche grossentheils zu verdampfen,

ehe man verdünnt und die Oxalsäure zufügt. — Enthält die Goldlösung alkalische Chlormetalle, so muss man mit vielem Wasser verdünnen und lange erhitzen, um vollständige Fällung zu bewirken (H. Rose).

δ. Auch durch Chloralhydrat*) lässt sich das Gold bei Gegenwart von Kalihydrat gut als Metall fällen. Man erwärmt die Goldlösung, setzt Chloralhydrat, dann reine Kalilauge im Ueberschuss hinzu und erhält etwa eine Minute im Kochen. Unter gleichzeitiger Abscheidung von Chloroform wird alles Gold reducirt.

ε. Endlich kann das Gold aus seinen Lösungen durch viele Metalle gefällt werden, so durch Zink, Cadmium, Magnesium etc. Das Letztere ist kürzlich von Scheibler**) zu dem Zwecke, namentlich zur Analyse der Goldsalze organischer Basen empfohlen worden. Das gefällte Metall wäscht man erst mit Salzsäure, dann mit Wasser aus.

c. Durch Fällung als Schwefelgold.

Man leitet in die verdünnte, etwas freie Säure enthaltende Lösung Schwefelwasserstoff im Ueberschuss, filtrirt den Niederschlag, ohne zu erwärmen, rasch ab und glüht ihn nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Porzellantiegel. Eigenschaften des Niederschlages §. 88. — Fehlerquellen keine.

§. 124.

2. Platinoxyd.

a. Auflösung.

Metallisches Platin, sowie sämmtliche in Wasser unlösliche Platinverbindungen löst man durch Digestion mit Königswasser in gelinder Wärme.

b. Bestimmung.

Das Platin wird stets im *reinen Zustande* gewogen. Man führt es in denselben entweder durch Fällung als Kalium-Platinchlorid, Ammonium-Platinchlorid oder Schwefelplatin, durch Glühen oder durch Ausfällung mit Reductionsmitteln über.

Sämmtliche Platinverbindungen lassen sich in den meisten Fällen auf jede der angeführten Weisen in Platin überführen. Welche in speciellen Fällen die zweckmässigste ist, ergibt die Betrachtung der Umstände leicht. Wenn sie zulässig ist, verdient die Ueberführung in Pla-

*) Hager's pharmac. Centralhalle 11. 393.

**) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 1869. 295.

tin durch blosses Glühen den Vorzug. Die Fällung als Schwefelplatin wendet man nur bei Scheidung des Platins von anderen Metallen an.

Bestimmung als Platin.

a. Durch Fällung als Ammonium-Platinchlorid.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche, nöthigenfalls durch Abdampfen im Wasserbade concentrirte Lösung mit Ammon, bis der Ueberschuss der Säure (sofern welcher vorhanden) grösstentheils, aber nicht ganz, gesättigt ist, fügt Salmiak im Ueberschuss hinzu und versetzt mit einer ziemlich bedeutenden Menge absoluten Alkohols. Man lässt nunmehr den Niederschlag in dem mit einer Glasplatte zu bedeckenden Glase 24 Stunden stehen, sammelt ihn alsdann in einem gewogenen Asbestfiltrirröhrchen oder auf einem nicht gewogenen Papierfilter, wäscht ihn mit Weingeist von etwa 80 Proc. aus, bis die Substanzen, von denen man das Platin trennen will, weggewaschen sind, trocknet sorgfältig, glüht und wägt. — Bei dem Glühen verfährt man nach §. 99. 2. — Bei grösseren Mengen nimmt man das letzte Glühen zweckmässig in einem Wasserstoffstrom (§. 108, Fig. 79) vor, um vollständiger Zersetzung sicher zu sein. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. Die Resultate fallen befriedigend aus, in der Regel um ein Unbedeutendes zu gering, weil der Platinsalmiak in Weingeist nicht ganz unlöslich ist (Vers. Nr. 16), und weil bei nicht ganz vorsichtigem Erhitzen mit den Salmiakdämpfen leicht eine Spur des unzerlegten Doppelsalzes weggeführt wird.

Ungenaue Resultate würde man erhalten, wenn man den Platinsalmiak als solchen wöge, indem es, wie ich mich durch directe Versuche überzeugte, nicht möglich ist, denselben durch Auswaschen mit Weingeist von allem mit niedergefallenen Salmiak zu befreien, ohne gleichzeitig einen merklichen Antheil Platinsalmiak aufzulösen. — In der Regel fallen aber so erhaltene Resultate um einige Procente zu hoch aus.

b. Durch Fällung als Kalium-Platinchlorid.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Lösung (sofern nöthig) mit reiner Kalilauge, bis der grösste Theil der freien Säure abgestumpft ist, alsdann mit Chlorkalium im geringen Ueberschuss und fügt — nöthigenfalls nach vorherigem Concentriren — eine ziemliche Menge absoluten Alkohols hinzu. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag auf einem gewogenen Röhren-Asbestfilter ab, wäscht ihn mit 80procentigem Spiritus aus, trocknet ihn vollkommen bei 100° C., führt alsdann das Kaliumplatinchlorid nach §. 97. 4. α. in reines metallisches Platin über und wägt.

Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. Die Resultate fallen genauer aus, als bei der in a. genannten Methode, indem

einerseits das Kalium-Platinchlorid unlöslicher ist, als der Platinsalmiak, und indem andererseits beim Glühen minder leicht ein Verlust entsteht. — Das Kalium-Platinchlorid als solches zu wägen, ist nicht ausführbar, da man es — ohne einen Theil zu lösen — nicht vollständig durch Auswaschen mit Weingeist von mit niedergefallenem Chlorkalium befreien kann.

c. Durch Fällung als Schwefelplatin.

Man fällt die Platinlösung je nach Umständen durch Schwefelwasserstoffwasser oder Gas, erhitzt die Mischung bis zum beginnenden Kochen, filtrirt, wäscht aus und glüht den getrockneten Niederschlag nach §. 52. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. — Resultate genau.

d. Durch Glühen.

Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Gold §. 123. — Eigenschaften des Rückstandes §. 89. Resultate höchst genau.

e. Durch Fällung mit Reductionsmitteln.

Will man das Platin aus seinen Lösungen durch Reductionsmittel regulinisch ausscheiden, so kann man sich dazu vieler Mittel bedienen. Rasch wird es gefällt durch Eisenvitriol und Natron- oder Kalilauge (in welchem Falle durch nachherigen Zusatz von Salzsäure das Eisenoxyduloxydhydrat zu entfernen ist, Hempel), — durch reines Zink oder Magnesium (welche zuletzt durch Salzsäure vollständig zu lösen sind), — etwas langsamer und nur beim Erhitzen durch ameisensaure Alkalien. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt aus Platin-Chloridlösung ebenfalls alles Platin aus. Der braune Niederschlag lässt beim Glühen Quecksilberchlorür entweichen und hinterlässt Platin.

§. 125.

Antimonoxyd.

a. Auflösung.

Das Antimonoxyd sowie sämmtliche in Wasser unlösliche, oder durch Wasser zersetzbare Antimonverbindungen löst man in mehr oder weniger concentrirter Salzsäure, metallisches Antimon am besten in Königswasser. Beim Kochen einer salzsauren Lösung des Antimonchlorürs verflüchtigen sich Spuren des letzteren. Concentrirt man daher eine solche Lösung durch Abdampfen, so entsteht daraus Verlust. — Wäre bei sehr verdünnten Lösungen Abdampfen geboten, so übersättige man

jene mit Kalilauge. — Sollen salzsaure Lösungen von Antimonoxyd mit Wasser verdünnt werden, so fügt man zuvor, um einer Ausscheidung von basischem Salze vorzubeugen, Weinsteinsäure zu. Beim Verdünnen einer sauren salzsauren Auflösung von Antimonsäure hat man darauf zu achten, dass man das Wasser nicht allmählich und in kleineren Portionen zusetzt (in welchem Falle Trübung erfolgt), sondern in grösserer Menge und auf ein Mal (wobei die Flüssigkeit klar bleibt).

b. Bestimmung.

Das Antimon wird entweder als *Schwefelantimon* oder als *antimonsaures Antimonoxyd*, bei Trennungen zuweilen auch im *regulinischen Zustande* gewogen; oder aber auf maassanalytischem Wege bestimmt.

Die Oxyde des Antimons und ihre Verbindungen mit leicht flüchtigen oder zersetzbaren Sauerstoffsäuren lassen sich durch blosses Glühen in antimonsaures Antimonoxyd überführen. — Aus Lösungen fällt man das Antimon fast immer zuerst als Schwefelantimon, welches man dann zum Behufe der Gewichtsbestimmung entweder in wasserfreies Sulfür oder in antimonsaures Antimonoxyd überführen oder maassanalytisch bestimmen kann. — Von den maassanalytischen Methoden zur Bestimmung des Antimons sind die beiden ersten nur dann zulässig, wenn man es als reines Oxyd oder Chlorür in Lösung hat.

1. *Fällung als Schwefelantimon.*

Man versetzt die Antimonlösung mit etwas Salzsäure, wenn sie solche noch nicht enthält, dann mit Weinsäure und verdünnt sie, wenn nöthig, mit Wasser in ziemlichem Grade. Die klare Lösung bringt man am besten in einen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist; durch die eine Bohrung führt ein aussen im rechten Winkel gebogenes Rohr bis fast zum Boden des Kolbens, in der zweiten steckt ein nur wenig in den Kolben ragendes, aussen zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr, dessen äusseren Schenkel man ein wenig in Wasser tauchen lässt. Man leitet nun durch das erstgenannte Rohr Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorwalten, stellt den Kolben an einen mässig warmen Ort und leitet nach einiger Zeit statt des Schwefelwasserstoffgases Kohlensäure ein, bis der Ueberschuss des ersteren ziemlich vollständig entfernt ist. Bietet die Menge der vorhandenen freien Salzsäure, mehr noch die Anwesenheit von Salpetersäure, kein Hinderniss, so ist es anzurathen, die Antimonlösung während der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs zu erhitzen und zwar zuletzt bis zum Sieden. Der Niederschlag wird dann dichter und lässt sich besonders leicht auswaschen (Sharples*).

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 343.

Man filtrirt den Niederschlag, wenn dessen Menge einigermaassen bedeutend ist, ohne Unterbrechung auf einem gewogenen Papierfilter ab, wäscht ihn rasch und vollständig mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zusetzt, trocknet bei 100° C. und wägt. — Der so gewogene Niederschlag enthält immer noch etwas Wasser, er kann ferner freien Schwefel enthalten, und enthält solchen namentlich dann immer, wenn die Lösung des Antimons neben Oxyd oder Chlorür Antimonsäure oder die ihr entsprechende Chlorverbindung enthalten hat, weil dann der Fällung eine unter Schwefelabscheidung erfolgende Reduction der höheren Chlor- oder Sauerstoffstufe zu Oxyd oder Chlorür vorhergeht (H. Rose).

Aus diesen Gründen ist eine weitere Prüfung des gefällten Schwefelantimons unerlässlich nöthig.

Man erhitzt zu dem Ende eine Probe des gewogenen Niederschlages mit starker Salzsäure. Löst sich dieselbe

a. klar, so enthält der Niederschlag nur $Sb S_3$, scheidet sich dagegen

b. Schwefel ab, so ist eingemengter freier Schwefel vorhanden.

Im Falle a. wägt man (um das in dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage enthaltene Wasser zu beseitigen) den grösseren Theil des Niederschlages in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dieses in ein hinlänglich weites, etwa 2 Decimeter langes Glasrohr, leitet durch letzteres einen langsamen Strom trocknes kohlensaures Gas und erhitzt das Schiffchen mittelst einer darunter hin und her bewegten Lampe vorsichtig, bis der zuvor orangefarbene Niederschlag schwarz geworden ist. Man lässt im Kohlensäurestrom erkalten, wägt und erfährt so die im aliquoten Theil und somit auch die im ganzen Niederschlage enthaltene Menge wasserfreien Schwefelantimons. Resultate befriedigend. Der in den analyt. Bel. Nr. 75 angeführte Versuch lieferte 99,24 statt 100. Trocknet man dagegen nur bei 100° C., so erhält man etwa 2,0 Proc. zu viel, vergl. ebendaselbst. Eigenschaften des Niederschlages §. 90.

Im Falle b. verfährt man eben so wie bei a. angegeben, doch erhitzt man den Inhalt des Schiffchens weit stärker und so lange, bis bei weiterem Erhitzen kein Schwefel mehr ausgetrieben wird. Hierbei wird aller beigemengte freie Schwefel entfernt; der Rückstand ist reines Antimonsulfür ($Sb S_3$). Es muss sich in rauchender Salzsäure beim Erhitzen ohne Abscheidung von Schwefel lösen.

Ist dagegen die Menge des gefällten Schwefelantimons gering, so sammelt man dasselbe in einem gewogenen Asbestfiltrirröhrchen (S. 101), trocknet es in einem langsamen Strom kohlensauren Gases unter gelindem Erwärmen, erhitzt in demselben zuletzt etwas stärker, bis das Schwefelantimon schwarz geworden und etwa vorhandener freier Schwefel verflüchtigt ist und wägt, nachdem die Kohlensäure im erkalteten Röhrchen durch Luft ersetzt ist. (Resultate ganz befriedigend*).

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 155.

Bunsen empfiehlt das Schwefelantimon zum Behufe der Gewichtsbestimmung in antimonsaures Antimonoxyd überzuführen (siehe 2).

Die Methode, das Antimon im Schwefelantimon maassanalytisch und indirect zu bestimmen, siehe 3. c.

2. *Bestimmung als antimonsaures Antimonoxyd.*

a. Hat man Antimonoxyd oder eine Verbindung desselben mit einer leicht flüchtigen oder leicht zersetzbaren Sauerstoffsäure, so dampft man vorsichtig mit Salpetersäure ab und glüht zuletzt längere Zeit bis zu constant bleibendem Gewichte. Der Versuch kann ohne Gefahr im Platintiegel gemacht werden. Hat man mit Antimonsäure zu thun, so ist das Abdampfen mit Salpetersäure nicht nöthig.

b. Soll Schwefelantimon in antimonsaures Antimonoxyd übergeführt werden, so verfährt man nach einer der beiden folgenden von Bunsen*) angegebenen Methoden.

α. Man behandelt das trockne Schwefelantimon, nachdem man es mit einigen Tropfen einer Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht benetzt hat, mit der acht- bis zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure**) in einem gewogenen, mit concavem Deckel versehenen Porzellantiegel, und lässt die Säure allmählich im Wasserbade verdunsten. Der Schwefel scheidet sich anfangs als feines Pulver aus, oxydirt sich aber während des Eindampfens leicht und vollständig. Die im Tiegel zurückbleibende weisse Masse besteht aus Antimonsäure und Schwefelsäure und lässt sich durch Glühen ohne Verlust in antimonsaures Antimonoxyd überführen. Ist dem zu oxydirenden Niederschlag ein grosser Ueberschuss von freiem Schwefel beigemengt, so entfernt man denselben zuvor durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff.

β. Man mengt das Schwefelantimon mit der 30- bis 50fachen Menge reinen, am besten auf nassem Wege (§. 60. 4.) dargestellten Quecksilberoxyds und erhitzt das Gemenge allmählich in einem offenen Porzellantiegel. Sobald die Oxydation beginnt, was man an der plötzlich eintretenden Entwickelung grauer Quecksilberdämpfe erkennt, mässigt man die Temperatur. Lässt die Entwickelung der Dämpfe nach, so steigert man die Temperatur wieder, beachtet aber stets, dass keine reducirenden Flammengase mit dem Inhalt des Tiegels zusammentreffen. Die letzten Spuren Quecksilberoxyd entfernt man über dem Gasgebläse und wägt dann das als zartes, weisses Pulver zurückbleibende antimonsaure Antimonoxyd. Da das Quecksilberoxyd in der Regel eine Spur fixen

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 106. 3.

**) Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht lässt sich hierzu nicht anwenden, da ihr Siedepunkt nicht wie der der rauchenden Säure bei 86° C., also unter dem Schmelzpunkt des Schwefels, sondern fast 10° C. über letzterem liegt. In Folge dieses Umstandes schmilzt bei Anwendung einer Säure von 1,42 specif. Gewicht der ausgeschiedene Schwefel zu Tropfen zusammen, welche der Oxydation hartnäckig widerstehen.

Rückstand beim Glühen lässt, so bestimmt man denselben ein für alle Mal, wägt das zugesetzte Quecksilberoxyd annähernd und zieht die bekannte Spur seines fixen Rückstandes von dem antimonsauren Antimonoxyd ab. — Weit rascher als im Porzellantiegel erfolgt die Verflüchtigung des Quecksilberoxyds im Platintiegel. Derselbe muss aber, um ihn vor der Einwirkung des Antimons zu schützen, mit Quecksilberoxyd gut ausgefüttert werden *). — Enthält das Schwefelantimon freien Schwefel, so muss dieser vor der Oxydation durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden, weil sonst eine schwache Verpuffung unvermeidlich ist.

3. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

a. Oxydation des Antimonoxyds zu Antimonsäure durch Jod, nach Fr. Mohr**).

Die Oxydation ist in alkalischer Lösung zu bewirken und verläuft nach der Gleichung: $SbO_3 + 2\,J + 2\,NaO = SbO_5 + 2\,NaJ$. Die Methode liefert nur unter ganz bestimmten Umständen brauchbare Resultate, denn das Antimonoxyd hat in alkalischer Lösung nicht stets gleiches Streben in Antimonsäure überzugehen, sondern diese Neigung ist bei Gegenwart von viel kohlensaurem Alkali grösser, als bei Gegenwart von wenig, und wird erst bei einem gewissen Ueberschuss constant. — Nach meinen Erfahrungen operirt man am besten also:

Eine Menge, welche etwa 0,1 Grm. Antimonoxyd enthält, wird in ungefähr 10 CC. Weinsäure und Wasser gelöst, dann so viel Lösung von kohlensaurem Natron zugefügt, dass die Flüssigkeit etwa neutral ist. Jetzt setzt man 20 CC. einer kalt gesättigten Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron zu, dann zu der klar gebliebenen Flüssigkeit etwas Stärkekleister, und lässt endlich titrirte Jodlösung (§. 146) eintröpfeln, bis die Flüssigkeit beim Umrühren eben blau bleibt. Der Umstand, dass die Färbung bald darauf wieder verschwindet, darf nicht veranlassen, dass man mehr Jodlösung zusetzt.

2 Aeq. des verbrauchten Jods entsprechen 1 Aeq. Antimonoxyd.

*) Die Ausfütterung bewerkstelligt Bunsen auf folgende Art. Man erweicht das verschlossene Ende eines gewöhnlichen Probirrohres vor der Glasbläserlampe, bringt dasselbe noch weich in den Mittelpunkt des Platintiegels und bläst es zu einem kleinen Kolben aus, der unter diesen Umständen genau die Form der inneren Höhlung des Tiegels annimmt. Man sprengt nun den Boden dieses Kölbchens ab, schmelzt den scharfen Rand vorsichtig glatt und erhält auf diese Weise eine hohle, oben und unten offene Patrize, für welche der Hohlraum des Tiegels eine genau passende Matrize bildet. Um mit Hülfe dieses Instrumentes die Ausfütterung herzustellen, bohrt man dasselbe in den zuvor bis an den Rand mit trockenem Quecksilberoxyd locker angefüllten Tiegel ein, indem man das in den Hohlraum der Patrize eindringende Oxyd von Zeit zu Zeit ausschüttet. Die innere Wand des Tiegels wird dadurch mit einer $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie dicken Schicht Quecksilberoxyd ausgekleidet, die nach Entfernung der Patrize hinlänglich fest haftet, um selbst beim Glühen sich längere Zeit zu erhalten.

**) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl., S. 276.

Die so zu erhaltenden Resultate sind ganz befriedigend (Versuche Nr. 76). Die Anwendung des einfach kohlensauren Natrons, welches Fr. Mohr bei seinen Versuchen benutzte, kann ich weniger empfehlen, da einfach-kohlensaures Natron schon an und für sich eine beträchtliche Menge Jod bindet, und zwar eine bei verschiedenem Wasserzusatz verschiedene (Anal. Belege Nr. 77), während dies bei doppelt-kohlensaurem Natron nicht der Fall ist (Anal. Belege Nr. 78). Vergleiche hierzu auch §. 127. 5. a. 1. nebst den Anal. Belegen Nr. 79.

b. Oxydation des Antimonoxyds in salzsaurer Lösung durch chromsaures oder übermangansaures Kali.

F. Kessler*), von welchem diese Methoden herrühren, beschrieb dieselben anfangs in einer nicht hinlänglich präcisen Weise, so dass sie keine brauchbaren Resultate lieferten, in einer späteren Arbeit**) aber stellte er die Bedingungen genau fest, unter denen sich Antimonoxyd in saurer Lösung in befriedigender Weise titriren lässt, sei es mit chromsaurem Kali unter Rücktitrirung des Chromsäureüberschusses mit Eisenvitriollösung, sei es mit Chamäleonlösung.

I. *Titrirung mit saurem chromsaurem Kali.*

1. Erfordernisse.

α. Auflösung von arseniger Säure von bekanntem Gehalt. Man löse genau 5 Grm. reine arsenige Säure mit Hülfe von etwas Natronlauge auf, füge Salzsäure zu bis schwach sauer, dann noch 100 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und verdünne auf 1000 CC. Jeder Cubikcentimeter enthält alsdann 0,005 Grm. arsenige Säure und entspricht 0,007374 Grm. Antimonoxyd.

β. Auflösung von saurem chromsaurem Kali. Man löse etwa 2,5 Grm. in Wasser zu 1 Liter.

γ. Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Man löse etwa 1,1 Grm. Klavierdraht in 20 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure, 4 Vol. Wasser), filtrire und verdünne zu 1 Liter.

δ. Lösung von Ferridcyankalium. Dieselbe sei ziemlich verdünnt; sie ist vor jeder Versuchsreihe aus von Ferrocyankalium freiem Salze frisch zu bereiten.

2. Feststellung der Lösungen.

α. Relation zwischen der Lösung des chromsauren Kalis und der Eisenlösung. Man bringe 10 CC. der in einer Bürette ent-

*) Poggend. Annal. 95. 204. **) Daselbst 118. 17, auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 383.

haltenen Chromlösung in ein Becherglas, füge 5 CC. Salzsäure und 50 CC. Wasser zu und setze von der in einer Bürette enthaltenen Eisenlösung so viel zu, bis die Flüssigkeit grün geworden. Man setzt jetzt je einen weiteren Cubikcentimeter Eisenlösung zu und prüft nach jedem Zusatz, ob ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen der Ferridcyankaliumlösung auf einer Porzellanfläche zusammengebracht, eine deutliche Reaction auf Eisenoxydul zeigt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, setzt man noch 0,5 CC. Chromlösung zu und dann zweitropfenweise Eisenlösung, bis bei Prüfung eines Tropfens der Flüssigkeit mit Ferridcyankaliumlösung die blaue Reaction eben eintritt. Man liest jetzt den Stand beider Büretten ab, erfährt so die Relation der beiden Flüssigkeiten und berechnet grösserer Bequemlichkeit halber, wie viel Chromlösung 10 CC. Eisenlösung entspricht. Dieser Versuch ist — da die Eisenlösung langsam Sauerstoff aufnimmt — vor jeder neuen Versuchsreihe zu wiederholen.

β. Relation zwischen der Chromlösung und der Lösung der arsenigen Säure. Man bringe 10 CC. der Lösung der arsenigen Säure, 20 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und 80 bis 100 CC.*) Wasser in ein Becherglas, füge Chromlösung zu, bis die gelbliche Färbung der Flüssigkeit ein Vorwalten der Chromsäure zu erkennen gibt, warte einige Minuten, füge Eisenlösung zu bis zum Vorwalten, dann wieder etwa 0,5 CC. Chromlösung, endlich wieder Eisenlösung bis eben zur Endreaction (vergl. *α.*). Man zieht jetzt die der verbrauchten Eisenlösung entsprechende Menge Chromlösung von der im Ganzen verbrauchten ab, erfährt so deren Beziehung zur arsenigen Säure und berechnet daraus, wie viel Antimonoxyd 100 CC. Chromlösung entsprechen, d. h. durch diese in Antimonsäure übergeführt werden.

3. Ausführung der Untersuchung.

Man bringt die Antimonoxyd enthaltende Substanz, vorausgesetzt, dass keine organischen Materien, keine schweren Metalloxyde oder andere die Reactionen störende Substanzen zugegen sind, geradezu in salzsaure Lösung und sorgt, dass die Menge der Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht nicht unter $^1/_6$ des Flüssigkeitvolums beträgt. Mehr als $^1/_2$ des Flüssigkeitsvolums an Salzsäure anzuwenden, ist jedoch nicht rathsam, weil alsdann die Endreaction mit Ferridcyankalium langsamer eintritt und an Schärfe verliert. Weinsteinsäure darf bei Auflösung von Antimonoxydverbindungen nicht angewandt werden, weil sie die normale Einwirkung der Chromsäure auf das Eisenoxydul stört. Man verfährt jetzt wie in 2. angegeben, und berechnet aus der Menge der Chromlösung,

*) Das Wasser ist abzumessen, denn die Einwirkung der Chromsäure auf arsenige Säure (wie auch auf Antimonoxyd) ist nur dann normal, wenn die Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht mindestens $^1/_6$ des Flüssigkeitsvolums beträgt.

welche zur Oxydation des Antimonoxyds gedient hat, nach dem aus 2. bekannten Verhältnisse die Quantität der letzteren.

Ist aus einem oder dem anderen Grunde die directe Titrirung der salzsauren Lösung nicht thunlich, so fällt man dieselbe mit Schwefelwasserstoff, wäscht den Niederschlag aus, bringt ihn sammt dem Filter in ein Kölbchen, übergiesst ihn mit einer hinreichenden Menge Salzsäure, löst durch Digestion auf dem Wasserbade, fügt zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs eine hinreichende Menge einer fast gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht zu, verdünnt mit einer gemessenen Menge Wasser (so dass das Verhältniss der Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht zum Wasser nicht unter 1 : 6 sinkt), fügt von der Lösung des chromsauren Kalis, dann von der Eisenlösung zu und verfährt überhaupt wie in 2. angegeben.

II. *Titrirung mit übermangansaurem Kali.*

Auch die Oxydation des Antimonoxyds zu Antimonsäure durch übermangansaures Kali liefert nur dann brauchbare Resultate, wenn die Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht mindestens $^1/_6$ des Flüssigkeitsvolums beträgt. Die Chamäleonlösung, welche im Liter etwa 1,5 Grm. krystallisirtes übermangansaures Kali enthalten mag, wird zugesetzt bis zur bleibenden Röthung. Die Endreaction tritt scharf ein, auch verläuft der Process, obiges Verhältniss von Salzsäure zu Wasser vorausgesetzt, bei verschiedenem Verdünnungszustand der Antimonlösung gleichmässig. Eine allzugrosse Salzsäuremenge (mehr als $^1/_3$ des Volums) ist nicht rathsam, da in diesem Falle die Endreaction nur ganz vorübergehend auftritt. — Weinsteinsäure, wenigstens in dem Verhältnisse zu Antimonoxyd, welches man im Brechweinstein findet, stört die Reaction nicht.

Man kann daher die Chamäleonlösung stellen, indem man sie auf eine Brechweinsteinlösung von bekanntem Gehalte wirken lässt.

Liegt Schwefelantimon zur Analyse vor, so verfährt man wie in I. 3. angegeben, bringt die mit Quecksilberchlorid versetzte Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum, lässt absitzen und verwendet einen abgemessenen Theil der vollkommen klaren Lösung zum Titriren.

Dass die Kessler'schen Methoden sich auch zur Bestimmung ganz kleiner Antimonmengen eignen, beweisen meine speciellen Versuche*).

c. Maassanalytische Bestimmung durch Ermittelung des aus Schwefelantimon ausgetriebenen Schwefelwasserstoffs, nach R. Schneider**).

Wirkt kochende Salzsäure auf Schwefelantimon, so erhält man, es mag das Antimon als Dreifach- oder als Fünffach-Schwefelantimon vor-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 155. **) Poggend. Annal. 110. 634.

handen sein, auf 1 Aeq. Antimon 3 Aeq. Schwefelwasserstoff. Bestimmt man daher diesen, so erfährt man auch die Menge des Antimons.

Zur Zersetzung des Schwefelantimons und zur Absorption des Schwefelwasserstoffs dient derselbe Apparat, den Bunsen bei seinen jodometrischen Analysen anwendet (§. 130). Die Grösse des Kochkölbchens entspreche der Menge des Schwefelantimons; für Quantitäten bis zu 0,4 Grm. SbS_3 genügt ein Kölbchen von 100 CC. Inhalt, — für 0,4 bis 1,0 Grm. SbS_3 kann der Inhalt 200 CC. betragen. Der Bauch sei kugelförmig, der Hals ziemlich eng, lang und cylindrisch. Befindet sich das Schwefelantimon auf einem Filter, so bringt man es sammt diesem in das Kochkölbchen. — Die Salzsäure sei nicht zu concentrirt.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs geschieht am besten nach der §. 148. b. angegebenen Methode. Die von Schneider mitgetheilten analytischen Belege sind befriedigend. Man beachte, dass die Resultate falsch ausfallen müssten, sofern das Schwefelantimon Chlorantimon enthielte, wie dies der Fall sein würde, wenn man bei dem Fällen mit Schwefelwasserstoff den Zusatz der Weinsteinsäure unterliesse.

§. 126.

4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd.

a. Auflösung.

Bei Auflösung der in Wasser löslichen Zinnverbindungen setzt man, um eine klare Lösung zu erhalten, etwas Salzsäure zu. Die in Wasser unlöslichen Verbindungen lösen sich fast alle in Salzsäure oder Königswasser. Das Metazinnsäurehydrat kann man in Lösung bringen, indem man es mit Salzsäure kocht, diese abgiesst und dann den Rückstand mit viel Wasser versetzt. Geglühtes Zinnoxyd, sowie in Säuren unlösliche Zinnoxydverbindungen lassen sich dadurch, dass man sie feingepulvert mit überschüssigem Kali- oder Natronhydrat im Silbertiegel schmelzt, zur Auflösung in Salzsäure vorbereiten. — Metallisches Zinn löst man am besten in Königswasser, wobei man entweder eine Lösung von reinem, nicht selten aber auch eine von Metazinnchlorid enthaltendem Zinnchlorid erhält (Th. Scheerer*). In der Regel wird es aber bei seiner Bestimmung in Oxyd verwandelt, ohne vorher gelöst worden zu sein. — Saure Zinnoxydlösungen, welche Salzsäure oder ein Chlormetall enthalten, lassen sich weder so, noch nach Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure durch Abdampfen concentriren, ohne dass sich Zinnchlorid verflüchtigt.

b. Bestimmung.

Das Zinn wird als Oxyd gewogen. In diese Form bringt man es entweder durch Behandlung mit Salpetersäure, durch Fällung als Oxyd-

*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 3. 472.

hydrat oder durch Fällung als Schwefelzinn. Die Vorschläge zur Bestimmung des Zinns auf maassanalytischem Wege sind sehr zahlreich; alle beruhen darauf, dass man das Zinn als Chlorür in Lösung bringt und dies in alkalischer oder in saurer Lösung in Chlorid überführt, aber nur einige liefern befriedigende Resultate.

Man kann verwandeln in

Zinnoxyd:

a. *Durch Behandeln mit Salpetersäure*:

Metallisches Zinn und diejenigen Zinnverbindungen, welche keine fixen Säuren enthalten, sofern keine Chlorverbindungen zugegen sind.

b. *Durch Fällung als Oxydhydrat*:

Alle Zinnverbindungen, welche flüchtige Säuren enthalten, sofern nichtflüchtige organische Substanzen und Eisenoxyd nicht zugegen sind.

c. *Durch Fällung als Schwefelzinn*:

Alle Zinnverbindungen ohne Ausnahme.

Bei den Methoden a. und c. ist es gleichgültig, ob das Zinn als Oxydul oder Oxyd zugegen ist; die Methode b. setzt Oxyd voraus. — Die maassanalytischen Methoden lassen sich in allen Fällen anwenden, — aber nur dann einfach und direct, wenn das Zinn als Chlorür in einer von anderen der Oxydation fähigen Körpern freien Lösung ist, oder leicht in solche gebracht werden kann. Wie man Zinnoxydul und Zinnoxyd neben einander bestimmt, wird im fünften Abschnitte gezeigt werden.

1. *Bestimmung des Zinns als Oxyd.*

a. Durch Behandeln mit Salpetersäure.

Diese Methode ist hauptsächlich üblich, um metallisches Zinn in Oxyd überzuführen. — Man übergiesst das fein zertheilte Metall in einem geräumigen Kolben nach und nach mit ziemlich starker reiner Salpetersäure (1,3 specif. Gewicht etwa), den Kolben bedeckt man mit einem Uhrglase. — Nachdem die heftigste Einwirkung vorüber, erhitzt man den Kolben längere Zeit gelinde, bis das entstandene Metazinnsäurehydrat rein weiss erscheint und keine weitere Einwirkung der Säure mehr zu bemerken ist. Man spült jetzt den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale, verdampft im Wasserbade fast zur Trockne, fügt Wasser zu, filtrirt, wäscht aus, bis das Waschwasser Lackmuspapier fast nicht mehr röthet, trocknet, glüht und wägt. Das Glühen vollbringt man am besten in einem kleinen Porzellantiegel nach §. 53; doch lassen sich auch Platintiegel anwenden. Rothglühhitze genügt nicht, um alles Wasser zu entfernen; man muss daher zuletzt mittelst des Gasgebläses glühen. —

Zinnverbindungen, welche frei von fixen Substanzen sind, lassen sich auch in der Art in Oxyd überführen, dass man sie in einem Porzellantiegel mit Salpetersäure übergiesst, zur Trockne verdampft und den Rückstand glüht. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure unterstützt man zuletzt deren Entfernung durch kohlensaures Ammon wie bei saurem schwefelsaurem Kali (vgl. §. 97). Auch in diesem Falle ist zuletzt die Glühhitze möglichst zu steigern. — Eigenschaften des Rückstandes §. 91. Fehlerquellen keine.

b. Durch Fällung als Oxydhydrat.

Diese Methode setzt voraus, dass alles Zinn als Chlorid oder Oxyd vorhanden ist. Enthält daher eine Lösung Oxydul, so versetzt man sie mit Chlorwasser, leitet Chlor ein oder erwärmt gelinde mit chlorsaurem Kali, bis das Oxydul in Oxyd, beziehungsweise Chlorid übergeführt ist. — Man fügt nunmehr Ammon zu, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, dann tropfenweise Salzsäure, bis er sich wieder klar gelöst hat, und sorgt so, dass die Lösung nur eine kleine Menge überschüssiger Salzsäure enthält. Zu der so vorbereiteten Flüssigkeit bringt man eine concentrirte *Auflösung* von salpetersaurem Ammon (oder von schwefelsaurem Natron) in ziemlicher Menge und erhitzt einige Zeit. Es schlägt sich hierdurch alles Zinn als Oxydhydrat nieder. Man decantirt drei Mal durch ein Filter, bringt dann auch den Niederschlag auf dasselbe, wäscht vollends aus, trocknet und glüht. — Um gewiss zu sein, dass die Ausscheidung des Zinns vollendet ist, kann man vor dem Abfiltriren ein paar Tropfen der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit in eine erwärmte Auflösung von salpetersaurem Ammon oder schwefelsaurem Natron bringen. Entsteht hierdurch kein Niederschlag mehr, so ist die Zersetzung beendigt. — Auch aus Metazinnchlorid-Lösung wird durch die genannten Reagentien alles Zinn, und zwar als Metazinnsäurehydrat, gefällt.

Dieses Verfahren, welches von J. Löwenthal herrührt, ist von demselben in meinem Laboratorium wiederholt geprüft worden*). Es liefert sehr genaue Resultate. Die Ausführung ist leicht und bequem. Die Zersetzung wird ausgedrückt durch die Gleichung: $SnCl_2 + 2(NH_4O, NO_5) + 2HO = SnO_2 + 2NH_4Cl + 2(NO_5, HO)$, oder, bei Fällung mit schwefelsaurem Natron: $SnCl_2 + 4(NaO, SO_3) + 2HO = SnO_2 + 2NaCl + 2(NaO, HO, 2SO_3)$.

Auch durch Schwefelsäure lässt sich nach H. Rose**) das Zinn vollständig aus Lösungen fällen, welche es als Oxyd oder Chlorid enthalten. Enthält die Lösung Metazinnsäure oder Metazinnchlorid, so wird die Fällung schon bei mässiger Verdünnung bewirkt, enthält sie dagegen die andere Modification des Zinnoxyds oder Chlorids, so ist sehr starke Verdünnung nothwendig. Ist freie Salzsäure nicht zugegen, so erfolgt die Fällung rasch, im anderen Falle sind mindestens 12 bis 24 Stunden

*) Journ. f. prakt. Chem. 56. 366. **) Poggend. Annal. 112. 164.

zur vollen Beendigung erforderlich. Man lässt vollständig absitzen, bevor man filtrirt, wäscht gut aus (war Salzsäure zugegen, so lange bis das Filtrat mit Silberlösung klar bleibt), trocknet und glüht, zuletzt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammon, stark. Die von H. Rose mitgetheilten Beleganalysen von Oesten lieferten genaue Resultate.

c. Durch Fällen als Schwefelzinn.

Man fällt die verdünnte, mässig saure Lösung mit Schwefelwasserstoff-Wasser oder -Gas. War Oxydulsalz oder Chlorür in der Lösung, ist der Niederschlag demnach braunes Zinnsulfür, so stellt man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung eine halbe Stunde an einen mässig warmen Ort und filtrirt dann; war hingegen Oxydsalz, oder Chlorid, oder auch Metazinnchlorid zugegen, ist der Niederschlag somit gelbes, Zinnoxydhydrat enthaltendes Zinnsulfid, beziehungsweise gelb-braunes, Metazinnsäurehydrat enthaltendes Metazinnsulfidhydrat (Barfoed [s. S. 195], Th. Scheerer*), so stellt man nach dem Fällen die Flüssigkeit so lange leicht bedeckt in gelinde Wärme, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden, und filtrirt dann. Das Auswaschen des Zinnsulfidniederschlages, der grosse Neigung hat, trüb durchs Filter zu gehen, bewirkt man am besten mit concentrirter Kochsalzlösung und verdrängt diese mit einer Lösung von essigsaurem Ammon, das einen kleinen Ueberschuss von Essigsäure enthält. Bringt letzteres Salz im Filtrat keinen Nachtheil, so kann man das Auswaschen auch bloss mit Hülfe seiner Lösung bewerkstelligen (Bunsen**). Den trocknen Niederschlag bringt man so vollständig als möglich zunächst auf ein Uhrglas, verbrennt das Filter vorsichtig in einem gewogenen Porzellantiegel, befeuchtet die Asche mit etwas Salpetersäure, erhitzt zum Glühen, bringt dann das Schwefelzinn in den erkalteten Tiegel, bedeckt den Tiegel, erhitzt längere Zeit gelinde (wobei oft mässiges Decrepitiren eintritt), entfernt alsdann den Deckel und erhitzt bei Luftzutritt gelinde, bis fast keine schweflige Säure mehr gebildet wird. (Erhitzt man anfangs zu stark, so verflüchtigt sich Zinnsulfid, dessen Dämpfe bei Luftzutritt Zinnoxyd liefern.) Nunmehr erhitzt man stark, lässt etwas erkalten, bringt ein Stückchen kohlensaures Ammon in den Tiegel und erhitzt neuerdings stark, um die letzten Reste gebildeter Schwefelsäure zu entfernen. Bleibt bei wiederholtem Glühen unter Zusatz von kohlensaurem Ammon das Gewicht constant, so ist der Versuch beendigt (H. Rose). — Eigenschaften der Niederschläge §. 91. Resultate genau.

2. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

Die Bestimmung des Zinns durch Ueberführung des Zinnchlorürs in Zinnchlorid mit Hülfe von Oxydationsmitteln (saures chromsaures Kali,

*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 3. 472. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 13.

Jod, übermangansaures Kali etc.) bietet eigenthümliche Schwierigkeiten, welche theils darin begründet sind, dass das Zinnchlorür Sauerstoff aus der Luft oder aus dem zum Verdünnen verwandten Wasser, und zwar mit unter verschiedenen Umständen verschiedener Geschwindigkeit, aufnimmt, theils darin, dass das Bestreben der Oxydationsmittel, das Zinnchlorür in Chlorid überzuführen, sich nicht ganz gleich bleibt, sondern beeinflusst wird, so durch Verdünnung wie durch Anwesenheit grösseren oder kleineren Salzsäureüberschusses.

In den im Folgenden mitzutheilenden Methoden sind nun diese Fehlerquellen so vermieden oder beschränkt, dass die Resultate befriedigend sind.

1. Titrirung des Zinnchlorürs durch Jod in alkalischer Lösung (nach Lenssen*).

Man löst das zu prüfende Zinnoxydulsalz oder Zinn (am besten im Kohlensäurestrom) in Salzsäure (bei metallischem Zinn unter Zusatz von *Platinblech* **), fügt weinsteinsaures Natron-Kali, dann doppeltkohlensaures Natron im Ueberschuss zu. Zu der so entstehenden klaren, schwach alkalischen Lösung fügt man etwas Stärkelösung und setzt dann von einer mit Hülfe von Jodkalium bereiteten Jodlösung (§. 146) zu, bis bleibende Bläuung eintritt. 1 Aeq. verbrauchtes freies Jod (126,85) entspricht 1 Aeq. Zinn (59).

Lenssen erhielt durchweg befriedigende Resultate.

2. Titrirung des Zinnchlorürs nach Zusatz von Eisenchlorid.

Die Thatsache, dass sich Zinnchlorür in saurer Lösung nach Zusatz von Eisenchlorid (oder auch Kupferchlorid) durch Oxydationsmittel weit genauer oxydiren lässt, als ohne diesen Zusatz, ist zuerst von Löwenthal***) festgestellt worden; später veröffentlichte Stromeyer†) zu demselben Resultate führende Versuche nebst praktischen Bemerkungen über die beste Ausführung der Methode in verschiedenen Fällen. Die auf diese Art entstandenen und erprobten Methoden theile ich nachstehend mit.

a. Liegt Zinnchlorür oder ein Zinnoxydulsalz zur Analyse vor, so löst man es in reinem, von Chlorür ganz freiem Eisenchlorid unter Zusatz von Salzsäure und unter Erhitzen, verdünnt, titrirt nach dem Erkalten mit Chamäleonlösung, macht einen Gegenversuch mit der gleichen Menge

*) Journ. f. prakt. Chem. 78. 200, und ferner Annal. d. Chem. und Pharm. 114. 113.

**) Lenssen fand den Zusatz von Platin nachtheilig; ein solcher erleichtert aber die Lösung sehr, und kein anderer Experimentator hat nachtheiligen Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates beobachtet.

***) Journ. f. prakt. Chem. 76. 484. †) Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 261.

Wasser, welche man mit Eisenchlorid ähnlich gefärbt hat, zieht die so ermittelte zum Färben verbrauchte Chamäleonlösung von der erst verwandten Menge ab und berechnet aus dem Reste den Gehalt an Zinn.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $SnCl + Fe_2Cl_3 = SnCl_2 + 2 FeCl$. Man ersieht, dass man somit nicht eigentlich das Zinnchlorür, sondern das durch seine Einwirkung entstandene Eisenchlorür, welches bekanntlich gegen freien Sauerstoff weit weniger empfindlich ist, mit dem Chamäleon titrirt, — sowie, dass 2 Aeq. Eisen 1 Aeq. Zinn entsprechen. Vergessen darf aber hierbei nicht werden, dass das Titriren des Eisenoxyduls in salzsaurer Lösung stattfindet, und dass somit die S. 281. γ. erwähnten Uebelstände eintreten und die Genauigkeit der Methode beeinträchtigen müssen. — Genügend genau können daher die Resultate nur dann ausfallen, wenn bei der Titerstellung der Chamäleonlösung und bei der Verwendung derselben zur Bestimmung des entstandenen Eisenchlorürs möglichst gleiche Verhältnisse in Betreff der Salzsäuremenge und der Verdünnung hergestellt werden. Hat man mehrere Zinnbestimmungen zu machen, so ist es bequem, den Wirkungswerth der Chamäleonlösung direct auf Zinn zu berechnen, indem man für je 56 Eisen 59 Zinn in Rechnung bringt.

b. Liegt metallisches Zinn zur Analyse vor, so kann man es entweder (zweckmässig unter Zusatz von Platin und in einer Kohlensäureatmosphäre) in Salzsäure lösen und die Lösung nach a. behandeln, oder man bringt es sogleich mit einer concentrirten, mit ein wenig Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung zusammen, worin es sich, wenn es fein zertheilt ist, schon in der Kälte rasch und ohne Wasserstoffentwickelung löst. Gelindes Erwärmen bringt keinen Nachtheil. Man titrirt alsdann und hat bei letzterer Berechnung die Gleichung $Sn + 2 Fe_2Cl_3 = SnCl_2 + 4 FeCl$ ins Auge zu fassen, also für 4 Aeq. = 112 Eisen, welche im Zustande des Chlorürs gefunden werden, 1 Aeq. = 59 Zinn in Rechnung zu bringen. Die Resultate sind natürlicherweise nur richtig, wenn nicht gleichzeitig Eisen vorhanden ist. Wäre dies der Fall, so ist mit der unreinen Zinnlösung nach c. zu verfahren.

c. Liegt eine Zinnchlorid oder Zinnoxyd oder auch eine Eisen enthaltende Verbindung vor, so löst man in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, stellt ein Zinkblech 12 Stunden lang in die Lösung, streicht das gefällte Zinn mit einem Haarpinsel ab, wäscht es aus, löst es in Eisenchlorid und verfährt überhaupt nach b.

d. Liegt reines, aus saurer, von Zinnoxydul freier Zinnoxydlösung gefälltes Zinnsulfid vor, so bringt man es mit Eisenchlorid zusammen, erwärmt gelinde, filtrirt den Schwefel ab und titrirt. 4 Aeq. Eisen entsprechen 1 Aeq. Zinn, denn $SnS_2 + 2 Fe_2Cl_3 = SnCl_2 + 4 FeCl + 2 S$. Die von Stromeyer mitgetheilten analytischen Belege sind ganz befriedigend; in Betreff des gefällten Zinnsulfids vergl. aber Barfoed S. 195.

§. 127.

6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure.

a. Auflösung.

Die Verbindungen der arsenigen und Arsen-Säure, welche nicht in Wasser löslich sind, werden in Salzsäure oder Königswasser gelöst. Einige in der Natur vorkommende arsensaure Metalloxyde bereitet man zur Auflösung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vor. — Metallisches Arsen, Schwefelarsen, sowie Arsenmetalle löst man in rauchender Salpetersäure, in Königswasser oder einer Lösung von Brom in Salzsäure, darin unlösliche schmelzt man mit Soda und Salpeter und verwandelt sie dadurch in lösliches arsensaures Alkali und unlösliches Metalloxyd, oder man behandelt die in Kalilauge suspendirten mit Chlor (§. 164. B. 7). Sehr leicht lässt sich auf letztere Art auch in concentrirter Kalilauge gelöstes Schwefelarsen oxydiren. — Sofern die Auflösung irgend einer Arsenverbindung durch andauernde Erhitzung mit rauchender Salpetersäure oder durch Erwärmung mit überschüssigem Königswasser oder Chlor bereitet worden ist, enthält dieselbe immer Arsensäure. Eine Auflösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure kann nicht durch Eindampfen concentrirt werden, denn es entweicht mit den salzsauren Dämpfen Chlorarsen. Weniger leicht und nur bei relativ grossem Salzsäuregehalt (d. h. wenn die Flüssigkeit aus etwa gleichen Theilen Wasser und Salzsäure von 1,12 specif. Gew. besteht*) geschieht dies, wenn die Auflösung Arsensäure enthält. Somit ist es in den meisten Fällen anzurathen, wenn eine arsenhaltige salzsaure Lösung concentrirt werden soll, dieselbe zuvor alkalisch zu machen.

b. Bestimmung.

Das Arsen wird entweder als *arsensaures Bleioxyd*, als *arsensaure Ammon-Magnesia* oder *arsensaure Magnesia*, als *arsensaures Uranoxyd* oder als *Schwefelarsen* gewogen. Der Bestimmung als arsensaure Ammonmagnesia geht zuweilen eine Fällung als arsenikmolybdänsaures Ammon voran. Die von Berthier und modificirt von v. Kobell vorgeschlagene Abscheidung und Bestimmung des Arsens als basisch arsensaures Eisenoxyd findet nur bei Trennungen zweckmässige Verwendung. Das Arsen lässt sich ferner auf *indirecte Weise*, sowie mittelst maassanalytischer Methoden bestimmen.

Man kann überführen in

1. Arsensaures Bleioxyd:

Arsenige Säure und Arsensäure, wenn sie allein in wässeriger oder salpetersaurer Lösung sind. (Halogene, oder Säuren, welche mit

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 448.

Bleioxyd fixe Salze bilden, wie auch Ammoniaksalze, dürfen nicht zugegen sein.)

2. Arsensaure Ammon-Magnesia, beziehungsweise arsensaure Magnesia:

a. Durch directe Fällung: Arsensäure in allen Lösungen, die frei sind von solchen Säuren oder Basen, welche durch Magnesia oder Ammon gefällt werden würden.

b. Durch vorhergehende Fällung als arsenikmolybdänsaures Ammon: Arsensäure in allen Fällen, wenn gleichzeitig keine Phosphorsäure, keine oder doch nur wenig Salzsäure und keine die Molybdänsäure zersetzende Substanz zugegen ist.

3. Arsensaures Uranoxyd:

Arsensäure in allen Verbindungen, welche in Wasser und Essigsäure löslich sind.

4. Arsensulfür:

Alle Arsenverbindungen ohne Ausnahme.

Maassanalytisch lässt sich das Arsen auf einfache und genaue Art bestimmen, und zwar sowohl wenn es als arsenige Säure oder als arsenigsaures Alkali, als auch wenn es als Arsensäure oder arsensaures Alkali zugegen ist. Die maassanalytischen Bestimmungsweisen machen die früher üblichen indirecten gewichts-analytischen Methoden zur Bestimmung der arsenigen Säure ziemlich entbehrlich.

1. *Bestimmung als arsensaures Bleioxyd.*

a. Man hat Arsensäure in wässeriger Lösung.

Man bringt eine abgewogene Menge der Lösung in ein Platin- oder Porzellanschälchen, fügt eine gewogene Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds hinzu (etwa fünf- bis sechsmal so viel als Arsensäure vorhanden), verdampft vorsichtig zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum gelinden Rothglühen und erhält ihn einige Zeit in dieser Temperatur. — Der Rückstand ist arsensaures Bleioxyd + Bleioxyd. Zieht man von seiner Menge das Gewicht des zugesetzten Bleioxyds ab, so resultirt das Quantum der Arsensäure. — Eigenschaften des arsensauren Bleioxyds §. 92. Die Resultate sind genau, sofern man die bezeichnete Temperatur nicht überschreitet.

b. Man hat arsenige Säure in Lösung.

Man versetzt die Lösung mit Salpetersäure, verdampft bis auf einen kleinen Rest, fügt eine gewogene Menge überschüssigen Bleioxyds hinzu,

verdampft zur Trockne und glüht im bedeckten Tiegel auf's Vorsichtigste, bis alles salpetersaure Bleioxyd zersetzt ist. Der Rückstand besteht alsdann ebenfalls aus Arsensäure + Bleioxyd. — Diese Methode erfordert grosse Vorsicht, denn beim Glühen des salpetersauren Bleioxyds entsteht leicht durch Decrepitiren Verlust.

2. *Bestimmung als arsensaure Ammon-Magnesia*, beziehungsweise *arsensaure Magnesia.*

a. Durch directe Fällung.

Diese zuerst von Levol empfohlene Methode setzt voraus, dass alles Arsen als Arsensäure in Lösung ist. Wenn dies nicht der Fall, erwärmt man die Lösung in einem geräumigen Kolben gelinde mit Salzsäure und fügt chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis die Flüssigkeit stark nach chloriger Säure riecht, worauf man sie in gelinder Wärme stehen lässt, bis der angeführte Geruch nur noch schwach ist.

Man versetzt nun die Arsensäurelösung zuerst mit Ammon im Ueberschuss, wodurch sie — auch nach einigem Stehen — nicht getrübt werden darf, und fügt sodann eine entsprechende, aber nicht zu grosse, Menge Magnesiamixtur (§. 62. 6.) zu. Die stark nach Ammon riechende Flüssigkeit lässt man 24 bis 48 Stunden kalt und wohl bedeckt stehen, filtrirt dann durch ein gewogenes Filter, bringt — um so wenig wie möglich Waschwasser zu bekommen — den Niederschlag mit Hülfe von Theilen des Filtrats vollständig auf das Filter und wäscht denselben alsdann mit kleinen Mengen einer Mischung von 3 Wasser und 1 Ammonflüssigkeit so lange aus, bis das Filtrat mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzt, kein Opalisiren mehr zeigt. Den Niederschlag trocknet man bei 102 bis 103° C. und wägt ihn. Er hat die Formel $As\,O_5$, $2\,Mg\,O$, $N\,H_4\,O$ + aq.*). Da das Trocknen der arsensauren Ammon-Magnesia bis zu constantem Gewichte viel Zeit und öfteres Wägen erfordert, so ist es angenehm, dass wir jetzt durch H. Rose**), Wittstein***) und Puller†) auch Mittel und Wege kennen, dieselbe ohne Arsenverlust in arsensaure Magnesia ($2\,Mg\,O$, $As\,O_5$) überzuführen. Man bringt zu dem Ende den trocknen Niederschlag zunächst möglichst vollständig in ein Uhrglas, tränkt das Filter eben mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon, trocknet es und verbrennt es dann vorsichtig in einem Porzellantiegel. Nach dem Erkalten bringt man die arsensaure Ammon-Magnesia in den Tiegel, erhitzt denselben zunächst im Luftbad bei etwa 130° C., setzt dann das Erhitzen 2 Stunden lang auf einem

*) Trocknet man den Niederschlag nur im Wasserbade, so muss das Trocknen ausserordentlich lange fortgesetzt werden, wenn der Wassergehalt obiger Formel erreicht werden soll. Bei kürzerem Trocknen im Wasserbade enthält die Verbindung zwischen 1 und 3 Aeq. Wasser. — Trocknet man zwischen 105 und 110°, so sinkt der Wassergehalt etwas unter den, welchen die obige Formel verlangt.

) Dessen Handbuch der analyt. Chem. 6. Aufl. II. S. 390. *) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 19. †) Daselbst 10. 63.

durch eine Gaslampe erhitzten kleinen Sandbade fort, erhitzt dann stärker 1 bis 2 Stunden lang auf einer durch die Lampe erhitzten Eisenplatte und glüht zuletzt den durch das lange und allmählich gesteigerte Erhitzen von dem Ammoniak befreiten Niederschlag längere Zeit stark über der Lampe. — Abgekürzt kann der Process werden, wenn man das Erhitzen in einem Rose'schen Tiegel im langsamen Sauerstoffstrom vornimmt. Es genügt alsdann, den Tiegel etwa 10 Minuten lang vorsichtig zu erhitzen und ihn dann einer stärkeren, zuletzt starken Hitze auszusetzen. — Die Eigenschaften der arsensauren Ammon-Magnesia und der arsensauren Magnesia siehe §. 92. — Die Bestimmungsmethode liefert befriedigende Resultate, weil — nach den Versuchen Puller's — der geringe Verlust, der durch die in das Filtrat und Waschwasser übergehenden Spuren der arsensauren Ammon-Magnesia entsteht, dadurch ausgeglichen wird, dass eine Spur basisch schwefelsaurer Magnesia in dem Niederschlage bleibt. Puller erhielt bei günstigsten Verhältnissen Resultate, welche bei einer Menge von 0,37 Grm. arsensaurer Ammon-Magnesia meist nur um Bruchtheile eines Milligramms abwichen, bei Zusatz von relativ viel Chlorammonium jedoch steigerte sich der Verlust auf etwa 0,002 Grm. — Will man eine Correctur für die in Lösung übergehenden Spuren der Verbindung eintreten lassen, so darf man — entsprechend der geringeren Löslichkeit derselben in ammoniakhaltigem Wasser bei Gegenwart von überschüssiger Magnesiamixtur — für 30 CC. nur 0,001 Grm. der 1 Aeq. Wasser enthaltenden arsensauren Ammon-Magnesia in Rechnung bringen.

b. Durch vorhergehende Abscheidung als arsenikmolybdänsaures Ammon.

Man versetzt die saure, von Phosphorsäure und Kieselsäure freie Lösung mit einem Ueberschuss einer Lösung von molybdänsaurem Ammon, welcher man Salpetersäure bis zur Wiederlösung des anfangs entstandenen Niederschlages zugesetzt hat (§. 61. 12.) und verfährt überhaupt gerade so wie bei Phosphorsäure §. 134. b. β. Die aus der ammoniakalischen Lösung des arsenikmolybdänsauren Ammons (deren Gehalt an freiem Ammon durch Zusatz von Salzsäure zum Theil abgestumpft worden ist) durch eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium ausgeschiedene arsensaure Ammonmagnesia behandelt man nach a. Resultate befriedigend.

3. *Bestimmung als arsensaures Uranoxyd.*

Diese Methode, zuerst von Werther*) empfohlen, ist in neuester Zeit von Puller**) in meinem Laboratorium sorgfältig studirt worden und

*) Journ. f. prakt. Chem. 43. 346. **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 72.

liefert durchaus befriedigende Resultate. Man versetzt die Arsensäurelösung mit Kalilauge oder auch mit Ammon im Ueberschuss, dann mit Essigsäure bis zum starken Vorwalten. (Bliebe hierbei ein in Essigsäure unlöslicher Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd oder arsensaurer Thonerde, so wäre die Methode nicht anwendbar.) Die klare, durch Essigsäure saure Lösung versetzt man mit einer Auflösung von essigsaurem Uranoxyd im Ueberschuss und kocht. Der entstehende schleimige Niederschlag von arsensaurem Uranoxyd, beziehungsweise arsensaurem Uranoxyd-Ammon, wird durch Decantiren mit siedendem Wasser ausgewaschen und erst dann auf ein Filter gebracht. Durch Zusatz einiger Tropfen Chloroform zu der halberkalteten Flüssigkeit kann man das Absetzen des Niederschlages unterstützen. Nach dem Trocknen bringt man den Niederschlag in ein Uhrglas, tränkt das von demselben möglichst befreite Filter mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon, trocknet es, äschert es in einem Porzellantiegel ein, bringt den Niederschlag in denselben und führt alsdann die Verbindung, wenn sie ammonhaltig ist, durch ganz allmählich gesteigertes Erhitzen, zuletzt unter Zusatz von etwas Salpetersäure, oder durch Glühen im Sauerstoffstrom, — wenn sie ammonfrei ist, durch blosses Glühen, in arsensaures Uranoxyd über, vergl. in Betreff der Ausführung bei ammonhaltigen Niederschlägen 2. a. — Anwesenheit von Ammonsalzen beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung nicht. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 92. e.

4. *Bestimmung als Arsensulfür.*

a. Man hat in Auflösung arsenige Säure oder ein arsenigsaures Salz, frei von Arsensäure.

Man fällt die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung mit Schwefelwasserstoff und vertreibt dessen Ueberschuss durch Kohlensäure. Eine Stunde lang fortgesetztes Durchleiten von Kohlensäure genügt, um den grössten Theil des Schwefelwasserstoffs zu verjagen, ein längeres Durchleiten hat keinen Zweck. Das Verfahren ist wie bei Antimon §. 125. 1. Den Niederschlag von Arsensulfür wäscht man vollständig aus, trocknet bei 100° C. bis zu vollständig constant bleibendem Gewicht und wägt. Theilchen des Niederschlages, welche an der Glasröhre so fest haften, dass sie mechanisch nicht zu entfernen sind, löst man in etwas Ammon und fällt sie wieder mit Salzsäure. — Eigenschaften des Niederschlages §. 92. Man versäume nie, eine gewogene Probe zu prüfen, ob sie in der Hitze vollkommen flüchtig ist. Bleibt ein kleiner Rückstand, so ist derselbe zu wägen, vom Theil aufs Ganze zu berechnen und in Abzug zu bringen. — Resultate genau.

Enthält die Lösung eine den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz, z. B. Eisenchlorid, Chromsäure etc., so stellt der bei Fällung in der Kälte entstehende Niederschlag ein Gemenge von Arsensulfür mit fein

zertheiltem Schwefel dar. Man sammelt denselben alsdann ebenfalls auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Dann aber zieht man zunächst den beigemischten Schwefel mit Hülfe von gut gereinigtem Schwefelkohlenstoff (welcher beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlässt) aus und setzt dies fort, bis der vom Filter zuletzt ablaufende beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt. Nachdem man nunmehr bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet hat, wägt man. Die so zu erhaltenden Resultate sind, selbst bei grossem Gehalt an beigemengtem Schwefel, nach den in meinem Laboratorium gemachten Erfahrungen, vollkommen genau, aber nur dann, wenn die Fällung in der Kälte bewirkt wurde. Fällt man heiss, so wird der Schwefel in Gestalt kleiner zusammengeballter Körnchen niedergeschlagen und lässt sich alsdann auf dem Filter mit kaltem Schwefelkohlenstoff nicht vollständig ausziehen, wohl aber durch wiederholte Digestion des von dem Filter entfernten Niederschlages mit Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade (Puller*).

Anstatt dieser Reindarstellung des Arsensulfürs kann man zur Bestimmung des Arsens in dem Gemenge von Arsensulfür und Schwefel auch folgende Wege einschlagen: Man löst den Niederschlag in concentrirter Kalilauge und leitet Chlor ein (148. II. 2. b.). Man kann alsdann in der erhaltenen klaren Löung, welche den Schwefel als Schwefelsäure, das Arsen als Arsensäure enthält, entweder diese nach 2. a., oder jene nach §. 132 bestimmen. Im letzteren Falle berechnet man die Schwefelsäure auf Schwefel und zieht dessen Gewicht ab von dem des bei 100° C. getrockneten und gewogenen schwefelhaltigen Schwefelarsens. Arsenverlust durch Verflüchtigung von Chlorarsen findet bei dieser Art, das Schwefelarsen zu oxydiren, da die Lösung alkalisch bleibt, nicht statt. — Auch durch Salpetersäure lässt sich der Zweck gut erreichen. Man bediene sich ganz starker rauchender Säure von 86° C. Siedepunkt, nicht aber einer Säure von 1,42 specif. Gew., weil bei deren hohem Siedepunkte der ausgeschiedene Schwefel zum Schmelzen kommen, also sich nur langsam oxydiren würde. Den scharf getrockneten Niederschlag bringe man in ein Porzellanschälchen, übergiesse mit einem ziemlich grossen Ueberschuss der rauchenden Salpetersäure, bedecke das Gefäss sofort mit einer flachen Glasschale und erhitze, sobald die heftigste Reaction nachgelassen hat, im Wasserbade, bis aller Schwefel verschwunden und die Salpetersäure zu einem kleinen Volumen verdampft ist. Das getrocknete Filter behandelt man gesondert auf ganz gleiche Weise und bewirkt schliesslich vollständigere Zerstörung der organischen Materien dadurch, dass man die etwas verdünnte Lösung mit chlorsaurem Kali gelinde erwärmt (Bunsen**). Man kann auch die dem Filter anhaftenden Spuren von Schwefelarsen mit Ammon ausziehen, die Lösung in einem besonderen Schälchen verdampfen und das zurückbleibende Arsen-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 46 ff. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 10.

sulfür nach obiger Angabe oxydiren. In den vereinigten Lösungen fällt man schliesslich die Arsensäure als arsensaure Ammon-Magnesia (§. 127. 2. a). — Behandlung des mit Schwefel gemengten Niederschlages mit Ammon, wodurch Schwefelarsen gelöst werden, Schwefel ungelöst bleiben soll, gibt nur annähernde Resultate, da die ammoniakalische Schwefelarsenlösung etwas Schwefel aufnimmt.

b. Man hat in Auflösung Arsensäure, ein arsensaures Salz, oder ein Gemisch von beiden Oxydationsstufen.

Man erhitzt in dem Falle die in einer Kochflasche befindliche Flüssigkeit, zweckmässig auf einer Eisenplatte, auf etwa 70° C. und leitet gleichzeitig Schwefelwasserstoff ein, so lange noch Fällung erfolgt. Der entstehende Niederschlag ist stets ein Gemenge von Schwefel und Arsensulfür, indem bei Anwesenheit von Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel erst Reduction zu arseniger Säure, dann Zerlegung der letzteren eintritt (H. Rose*). Nur wenn ein Fünffach-Schwefelarsen enthaltendes Sulfosalz durch Säure zerlegt wird, ist der Niederschlag kein Gemenge von Schwefel mit Arsensulfür, sondern wirkliches Fünffach-Schwefelarsen (A. Fuchs**). — Will man nun aus dem heiss gefällten Gemenge von Arsensulfür mit körnigem Schwefel reines, zum Wägen geeignetes Arsensulfür darstellen, so erschöpft man den abfiltrirten und ausgewaschenen, noch feuchten Niederschlag mit Ammon, wäscht den zurückbleibenden Schwefel aus, fällt die Lösung mit Salzsäure ohne zu erwärmen, filtrirt den Niederschlag, der nun ein Gemenge von Arsensulfür mit wenig feinzertheiltem Schwefel darstellt, ab, trocknet ihn, entzieht ihm den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff, trocknet bei 100° C. und wägt. — Resultate genau. — Selbstverständlich kann man in dem durch heisse Fällung erhaltenen Gemenge von Arsensulfür und Schwefel den Arsengehalt auch nach einer der anderen in 4. a. angegebenen Methoden direct oder indirect bestimmen.

5. *Bestimmung durch Maassanalyse.*

a. Methoden, welche die Anwesenheit von arseniger Säure voraussetzen.

1. Nach Fr. Mohr***). Die Methode beruht auf demselben Principe, wie die bei Antimonoxyd §. 125. 3. a. angegebene, d. h. arsenige Säure geht in alkalischer Lösung durch Jodlösung in Arsensäure über ($AsO_3 + 2\ NaO + 2\ J = AsO_5 + 2\ NaJ$).

*) Poggend. Annal. 107. 186. **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 189.

***) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl., S. 275.

Hat man somit arsenige Säure oder ein arsenigsaures Alkali in wässeriger Lösung, so versetzt man eine abgewogene oder abgemessene Menge derselben, welche etwa 0,1 Grm. AsO_3 enthält, mit 20 CC. einer gesättigten Lösung von durch Auswaschen mit Wasser gereinigtem doppelt kohlensaurem Natron, fügt etwas dünnen Stärkekleister, dann Jodlösung von bekanntem Gehalte (§. 146) hinzu, bis die Jodamylumreaction eben eintritt, und bringt für 2 Aeq. des verbrauchten Jods 1 Aeq. arsenige Säure in Rechnung. Ist die Lösung der arsenigen Säure sauer, so neutralisirt man sie erst mit reinem kohlensaurem Natron, ist sie dagegen alkalisch, mit reiner Salzsäure, bevor man das doppelt kohlensaure Natron zusetzt. Dass in der Lösung keine die Jodlösung zersetzenden Substanzen (SO_2, S_2O_2) vorhanden sein dürfen, versteht sich von selbst. Die so zu erhaltenden Resultate sind genau, vergl. Anal. Belege Nr. 79, auch Waitz *).

2. Nach Kessler **). Die Methode beruht genau auf denselben Principien, welche der in §. 125. 3. b. angeführten Methode das Antimon zu bestimmen zu Grunde liegen, d. h. auf der Oxydation der in salzsaurer Lösung befindlichen arsenigen Säure zu Arsensäure mit Hülfe einer Lösung von chromsaurem Kali ***), und wird auch genau so ausgeführt, wie es beim Antimon beschrieben worden ist. — Man erhält auch hier nur dann brauchbare Resultate, wenn man beachtet, dass die Menge der Salzsäure von 1,12 specif. Gew. nicht unter $^1/_6$ des Flüssigkeitsvolums beträgt. Mehr als $^1/_2$ des Flüssigkeitsvolums an Salzsäure anzuwenden ist jedoch nicht rathsam, weil alsdann die auf der Bildung von Eisenferridcyanür beruhende Endreaction langsamer eintritt und an Schärfe verliert.

Ist aus einem oder dem anderen Grunde die directe Titrirung der salzsauren Lösung nicht thunlich, so fällt man dieselbe mit Schwefelwasserstoff (wenn Arsensäure zugegen bei 70° C.), wäscht den Niederschlag aus, bringt ihn sammt dem Filter in ein Stöpselglas und übergiesst denselben mit einer fast gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure von 1,12 specif. Gew., digerirt bei fest aufgesetztem Stopfen in gelinder Wärme, bis der Niederschlag weiss geworden, verdünnt mit einer gemessenen Menge Wasser (so dass das Verhältniss der Salzsäure von 1,12 specif. Gew. zum Wasser nicht unter 1 : 6 sinkt), fügt von der Lösung des chromsauren Kalis, dann Eisenlösung zu und

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 162. Die von Waitz angestellten Versuche, das in Arsensulfür vorhandene Arsen in arsenigsaures Alkali überzuführen, haben keine befriedigenden Resultate geliefert.

**) Pogg. Annal. 95. 204. — 113. 134. — 118. 17. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 383.

***) Die Oxydation der arsenigen Säure lässt sich auch durch Uebermangansäure bewirken, wenn man einen Ueberschuss zusetzt und diesen mit Eisenlösung bestimmt. Da diese Bestimmung aber in salzsaurer Lösung ungenau ist, so beschränkt sich die Verwendung der Uebermangansäure statt der Chromsäure nur auf schwefelsaure Lösungen von arseniger Säure, vergl. Waitz, Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 174.

verfährt überhaupt wie §. 125. 3. b. angegeben. Resultate gut, vergl. auch Waitz*).

3. Nach Bunsen**). Die Methode gründet sich auf folgende Thatsachen:

aa. Wenn man saures chromsaures Kali mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure kocht, so entweichen auf je 2 Aeq. Chromsäure 3 Aeq. Chlor ($2\,CrO_3 + 6\,ClH = Cr_2Cl_3 + 3\,Cl + 6\,HO$).

bb. Geschieht dies aber in Gegenwart von nicht überschüssiger arseniger Säure, so entweicht nicht die der Chromsäure entsprechende Menge Chlor, sondern so viel weniger, als nothwendig ist, um die arsenige Säure in Arsensäure überzuführen ($AsO_3 + 2\,Cl + 2\,HO = AsO_5 + 2\,ClH$). Folglich hat man für 2 Aeq. Chlor, welche man mittelst der Chromsäure zu wenig erhalten hat, 1 Aeq. arsenige Säure in Rechnung zu bringen.

cc. Die Quantität des Chlors wird bestimmt, indem man die Menge des Jods bestimmt, welche dadurch aus Jodkalium freigemacht wird.

Ich begnüge mich hier damit, die Principien auseinander gesetzt zu haben. Auf die Ausführung komme ich bei der Bestimmung der Chromsäure zurück.

b. Methode, welche die Anwesenheit von Arsensäure voraussetzt.

Die Methode beruht auf der Ausfällung der Arsensäure durch Uranoxydlösung und auf der Erkennung des Endes der Reaction mit Ferrocyankalium. Sie ist also dieselbe, welche für Phosphorsäure Leconte angeregt, Neubauer***) aber und später Pincus†) in Aufnahme gebracht haben.

Bödeker††), welcher das Verfahren für Arsensäure zuerst angewandt hat, empfiehlt die Anwendung einer salpetersauren Uranoxydlösung, weil diese haltbarer sei als die bisher angewandte essigsaure Lösung, welche sich durch Lichteinwirkung allmählich zersetze.

Die Uranoxydlösung hat die richtige Concentration, wenn im Liter etwa 20 Grm. Uranoxyd enthalten sind. Man sorge, dass dieselbe möglichst wenig freie Säure enthält. Die Feststellung ihres Wirkungswerthes kann man mit Hülfe von reinem arsensaurem Natron oder mittelst einer abgewogenen Menge reiner arseniger Säure bewirken, welche letztere man durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in Arsensäure verwandelt. Die Lösung macht man mit Ammon stark alkalisch, dann mit Essigsäure recht deutlich sauer. Man lässt nun die Uranlösung aus der Bürette langsam und unter sehr gutem und anhaltendem Umrühren zu-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 169. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 290.
***) Correspondenzblatt des Vereins für wissenschaftliche Heilkunde 1858. Nr. 34, und ausführlicher: Archiv für wissenschaftliche Heilkunde Bd. IV, S. 228. †) Journ. f. prakt. Chem. 76. 104. ††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 195.

fliessen, bis ein auf Porzellan ausgebreiteter Tropfen der Mischung, wenn man in seine Mitte ein Tröpfchen Ferrocyankaliumlösung bringt, eine deutliche, rothbräunliche Grenzlinie zwischen den beiden Flüssigkeiten erkennen lässt. Nachdem man den Stand der Bürette abgelesen, bezeichnet man das Niveau der Mischung im Becherglase mit einem angeklebten Papierstreifen, entleert und reinigt das Glas, füllt es mit Wasser unter Zusatz von etwa eben so viel Ammon und Essigsäure, als man bei der Probe angewandt hatte, und lässt aus der Bürette vorsichtig etwas Uranlösung eintröpfeln, bis ein herausgenommener Tropfen, mit einem kleinen Tropfen Ferrocyankaliumlösung auf Porzellan in Berührung gebracht, eine ebenso deutliche Grenzlinie liefert, als bei der Probe. Die so ermittelte Menge der Uranlösung gibt den Ueberschuss derselben an, welcher zugesetzt werden musste, um die Endreaction bei der herrschenden Verdünnung erkennbar zu machen. Man zieht sie von der bei der Probe verbrauchten Uranlösung ab und erhält alsdann den Wirkungswerth der Uranlösung für Arsensäure genau.

Bei der Ausführung einer Arsenbestimmung bringt man das Arsen zunächst in die Form von Arsensäure, sorgt für eine klare, essigsaures Ammon und etwas freie Essigsäure enthaltende Lösung (in welcher Alkalien, alkalische Erden oder Zinkoxyd, nicht aber solche Metalle, welche mit Blutlaugensalz gefärbte Niederschläge geben, wie etwa Kupfer, enthalten sein dürfen) und verfährt dann genau so, wie es bei der Feststellung des Wirkungswerthes angegeben worden. Namentlich unterlässt man auch hier nicht, die angegebene Correction auf Grundlage eines eigenen Versuches vorzunehmen; denn nur so werden die Fehler vermieden, welche aus verschiedener Concentration der Arsensäurelösungen bei Feststellung des Wirkungswerthes und bei Anwendung der Uranlösung hervorgehen müssten. — Die Resultate zweier von Bödeker vorgenommener Arsenbestimmungen sind befriedigend. — Die gute Ausführung der Methode erfordert Uebung, auch sind die Resultate nur dann genügend genau, wenn die Mengen und die Qualitäten der Alkalisalze beim Stellen der Uranlösung und bei deren Verwendung zur Bestimmung unbekannter Mengen von Arsensäure annähernd gleich sind. Vergl. auch Waitz*).

6. *Bestimmung der arsenigen Säure durch indirecte Gewichtsanalyse.*

a. Nach H. Rose. Man fügt zu der unter Ausschluss oxydirender Substanzen bereiteten salzsauren Lösung eine überschüssige Menge gelösten Natrium- oder Ammonium-Goldchlorids, lässt einige Tage kalt, oder bei verdünnten Lösungen in gelinder Wärme digeriren und bestimmt das ausgeschiedene Gold nach §. 123. Das Filtrat bewahrt man auf, um dessen gewiss zu werden, dass sich kein wei-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 182.

teres Gold mehr ausscheidet. 2 Aeq. Gold entsprechen 3 Aeq. arseniger Säure.

b. Nach Vohl*). Man bringt die auf arsenige Säure zu prüfende Substanz mit einer gewogenen Menge sauren chromsauren Kalis und freier Schwefelsäure zusammen ($3 \, AsO_3 + 4 \, CrO_3 = 3 \, AsO_5 + 2 \, Cr_2O_3$), bestimmt dann die noch vorhandene Chromsäure nach der §. 130 c. angegebenen Methode und berechnet aus der nicht mehr vorhandenen, d. h. der durch die arsenige Säure reducirten, die Menge dieser letzteren nach obigem Schema.

Anhang zur sechsten Gruppe.

§. 128.

8. Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure führt man zum Behufe ihrer Bestimmung entweder in Molybdänoxyd, in molybdänsaures Bleioxyd oder in Zweifach-Schwefelmolybdän über.

a. Reine Molybdänsäure (MoO_3), und ebenso molybdänsaures Ammon, kann man zum Behufe ihrer Analyse durch Erhitzen in Wasserstoffgas zu Oxyd (MoO_2) reduciren. Es geschieht entweder in einem Porzellanschiffchen, welches man in eine weitere Glasröhre einschiebt, oder in einem Platin- oder Porzellantiegel mit durchbohrtem Deckel (§. 108. 2. Fig. 79). Man erhitzt so lange, bis das Gewicht unverändert bleibt. Die Temperatur darf gelinde Glühhitze nicht übersteigen, sonst könnte das Oxyd weiteren Sauerstoff verlieren und theilweise in Metall übergehen. Bei molybdänsaurem Ammon muss anfangs wegen des stattfindenden Schäumens sehr langsam und schwach erhitzt werden. — Steht ein Platinrohr zur Verfügung, so ist es sicherer, die Molybdänsäure in einem solchen 2 bis 3 Stunden hindurch über der Gaslampe im langsamen Wasserstoffstrome zu glühen und sie hierdurch in reines Metall überzuführen, weil bei der Reduction zu Oxyd der Inhalt des Tiegels oft nicht homogen, sondern unten grau, oben braun erhalten wird (Rammelsberg**).

b. Aus alkalischen Lösungen fällt man die Molybdänsäure am besten mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul, nachdem man das freie Alkali in verdünnter Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und etwa hierbei in Freiheit gesetzte Kohlensäure hat entweichen lassen. Der anfangs voluminöse gelbe Niederschlag

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 94. 219. **) Poggend. Annal. 127. 281. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 203.

sinkt nach mehrstündigem Stehen zusammen; er ist in der überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul enthaltenden Flüssigkeit unlöslich. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, da er in reinem Wasser etwas löslich ist. Man entfernt den getrockneten Niederschlag so viel als möglich vom Filter und bestimmt darin den Molybdängehalt nach a. (H. Rose), oder man mischt den Niederschlag sammt der Filterasche mit einer gewogenen Menge geglühten Bleioxyds, glüht, bis alles Quecksilber verjagt ist, fügt etwas salpetersaures Ammon zu, glüht wieder und wägt. Was mehr erhalten wird als das Gewicht des Bleioxyds, ist Molybdänsäure (Seligsohn*).

c. Chatard**) empfiehlt die Molybdänsäure in den Lösungen ihrer Alkalisalze dadurch zu bestimmen, dass man zu der siedenden Lösung essigsaures Bleioxyd in schwachem Ueberschuss setzt und einige Minuten lang kocht. Der anfangs milchige Niederschlag wird hierdurch körnig, setzt sich gut ab und lässt sich mit heissem Wasser gut auswaschen. Er wird nach dem Trocknen vom Filter möglichst entfernt, geglüht und als PbO, MoO_3 in Rechnung gebracht. — Die Methode dürfte nur bei den Lösungen reiner molybdänsaurer Alkalien brauchbar sein.

d. Die Fällung des Molybdäns als Schwefelmolybdän ist stets eine missliche Operation. Uebersättigt man die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff, erwärmt und filtrirt ab, so ist Filtrat und Waschwasser gewöhnlich noch gefärbt. Man muss sie daher erwärmen und wieder mit Schwefelwasserstoff versetzen und dies später nöthigenfalls nochmals wiederholen, bis das Waschwasser wenigstens fast ganz farblos ist. — Besser gelingt die Ausfällung, wenn man das Schwefelmolybdän in einem relativ bedeutenden Ueberschuss von Schwefelammonium gelöst hat und es, nachdem die Flüssigkeit rothgelb geworden, nun durch Salzsäure ausfällt. Zenker***) räth dann zu kochen, bis der Schwefelwasserstoff entfernt ist, und mit heissem, anfangs etwas angesäuertem Wasser auszuwaschen. — Die Vorsicht erfordert, dass man Filtrat und Waschwasser nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt und längere Zeit stehen lässt, um so Gewissheit zu erlangen, dass alles Molybdän gefällt ist. — Das braune Schwefelmolybdän sammelt man auf gewogenem Filter und bestimmt in einem aliquoten Theil den Molybdängehalt, indem man in einer Wasserstoffatmosphäre wie in a. erhitzt. Das braune Schwefelmolybdän geht dabei in graues (MoS_2) über (H. Rose).

*) Journ. f. prakt. Chem. 67, 472. **) Sill. Amer. Journ. [3] 1. 416.
***) Journ. f. prakt. Chem. 58. 259.

e. Maassanalytisch lässt sich die Molybdänsäure nach F. Pisani*) bestimmen, indem man die Molybdänsäure mit Salzsäure und Zink bis zur Wiederlösung des bei Salzsäuremangel entstehenden Niederschlages und des überschüssigen Zinks digerirt und die so erhaltene Auflösung von Molybdänsesquioxyd in Salzsäure durch Zusatz einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali in eine Auflösung von Molybdänsäure in Salzsäure überführt. Die braune Farbe der Lösung geht erst in eine grüne über, dann verschwindet sie. Rammelsberg**) hat Pisani's Angaben bestätigt.

II. Die Gewichtsbestimmung der Säuren in Verbindungen, in welchen nur eine — frei oder gebunden — enthalten ist, und ihre Scheidung von den Basen.

Erste Gruppe.

Erste Abtheilung.

Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, (selenige Säure, schweflige und unterschweflige Säure, Jodsäure).

§. 129.

1. Die arsenige Säure und Arsensäure

haben wir ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff wegen bei den Basen (§. 127) abgehandelt und erwähnen sie hier nur, um die Stelle anzuzeigen, an welche sie eigentlich gehören. Ihre Scheidung von Basen wird im fünften Abschnitte besprochen werden.

§. 130.

2. Chromsäure.

I. Bestimmung.

Man bestimmt die Chromsäure entweder als *Chromoxyd*, als *chromsaures Bleioxyd* oder als *chromsauren Baryt*. Sie lässt sich aber auch

*) Compt. rend. 59. 301. **) Poggend. Annal. 127. 281. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 203.

aus der Menge Kohlensäure bestimmen, die sie bei Einwirkung auf überschüssige Oxalsäure entwickelt, sowie durch maassanalytische Verfahrungsweisen. — Bedient man sich der ersten Methode, so übersehe man nicht, dass 1 Aeq. Chromoxyd ($Cr_2 O_3$) 2 Aeq. Chromsäure 2 ($Cr O_3$) entspricht.

a. *Bestimmung als Chromoxyd.*

α. Man reducirt die Chromsäure zu Oxyd und bestimmt dieses (§. 106). Die Reduction geschieht entweder, indem man die Auflösung mit Salzsäure und Alkohol erwärmt, — indem man Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäure versetzte Lösung leitet, — oder indem man eine starke Lösung von schwefliger Säure zumischt und gelinde erwärmt. — Bei concentrirten Lösungen wendet man meist die erste, bei verdünnten eine der letzteren Methoden an. In Bezug auf die erste ist zu bemerken, dass der Alkohol verjagt werden muss, bevor man das Chromoxyd mit Ammon fällen kann, — in Bezug auf die zweite, dass man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung so lange an einen gelinde warmen Ort stellt, bis sich der ausgeschiedene Schwefel abgesetzt hat. — Resultate genau, wenn man Sorge trägt, dass das Chromoxyd rein und nicht — wie es beim Fällen der Chromoxydlösung durch Ammon in Glasgefässen stets der Fall — durch Kieselsäure und Kalk verunreinigt ist.

β. Man fällt die neutrale oder durch Salpetersäure schwach saure Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, filtrirt den entstandenen rothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul nach längerem Absitzen ab, wäscht ihn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, trocknet, glüht und wägt das zurückbleibende Chromoxyd (H. Rose). Resultate genau.

b. *Bestimmung als chromsaures Bleioxyd.*

Man versetzt die Lösung mit essigsaurem Natron im Ueberschuss, fügt Essigsäure zu bis zur stark sauren Reaction und fällt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Der ausgewaschene Niederschlag wird entweder auf einem gewogenen Filter gesammelt, im Wasserbade getrocknet und gewogen, oder aber nach §. 53 gelinde geglüht und gewogen. Eigenschaften desselben §. 93. 2. Resultate genau.

c. *Bestimmung als chromsaurer Baryt.*

Man versetzt die Lösung des chromsauren Alkalis mit Essigsäure bis zu mässig saurer Reaction, fügt Chlorbaryum in geringem Ueberschusse zu, lässt den sehr feinpulverigen Niederschlag 12 Stunden absitzen, wäscht ihn mittelst einer Auflösung von essigsaurem Ammon und

zwar so weit möglich durch Decantation aus, verdrängt zuletzt das essigsaure Ammon durch eine Auflösung von salpetersaurem Ammon (sonst ist theilweise Reduction der Chromsäure beim Glühen des Niederschlages zu befürchten), trocknet den Niederschlag und glüht ihn, vom Filter möglichst getrennt, gelinde. Eigenschaften und Zusammensetzung des chromsauren Baryts §. 93. 2. c. (H. Rose, Pearson*). Die von letzterem angeführten Beleganalysen sind befriedigend.

d. *Bestimmung mittelst Oxalsäure* (nach Vohl).

Wird Chromsäure mit Oxalsäure zusammengebracht, so gibt erstere Sauerstoff an diese ab, es entsteht Chromoxyd, und Kohlensäure entweicht ($2\,CrO_3 + 3\,C_2O_3 = Cr_2O_3 + 6\,CO_2$). 3 Aeq. Kohlensäure (66) entsprechen somit 1 Aeq. Chromsäure (50,24). Die Ausführung geschieht ganz in derselben Weise, welche §. 230 bei der Prüfung des Braunsteins angeführt werden wird. Für je 1 Thl. Chromsäure sind $2^1/_4$ Thle. oxalsaures Natron erforderlich. Soll im Rückstande mit der Chromsäure in Verbindung gewesenes Alkali bestimmt werden, so wendet man oxalsaures Ammon an.

e. *Bestimmung durch Maassanalyse.*

α. Nach Schwarz.

Das Princip dieser vollkommen genauen Methode ist dasselbe, welches dem Penny'schen Verfahren, das Eisen zu bestimmen (S. 281), zu Grunde liegt.

Die Ausführung ist einfach. Man vermischt eine abgemessene überschüssige Menge Eisenoxydulauflösung, deren Gehalt an Oxydul man vorher nach §. 112. 2. a. oder b. festgestellt hat, oder die Lösung einer abgewogenen Menge vollkommen oxydfreien schwefelsauren Eisenoxydulammons mit der durch Schwefelsäure angesäuerten, nicht zu verdünnten Lösung der chromsauren Verbindung und bestimmt alsdann die noch vorhandene Menge des Eisenoxyduls nach §. 112. 2. a. oder b. Aus der Differenz ergibt sich, wie viel Eisen durch die Chromsäure aus Oxydul in Oxyd übergeführt worden ist. 6 Aeq. Eisen, welche aus dem Zustand des Oxyduls in den des Oxyds übergehen, reduciren 2 Aeq. Chromsäure [$6\,FeO, SO_3 + 2\,CrO_3 + 6\,SO_3 = 3\,(Fe_2O_3, 3\,SO_3) + Cr_2O_3, 3\,SO_3$], oder 1 Grm. Eisen entspricht 0,5981 Chromsäure. Soll diese Methode der Chromsäurebestimmung bei chromsaurem Bleioxyd angewandt werden, so zerreibt man dasselbe nach Zusatz des schwefelsauren Eisenoxydulammons mit Salzsäure aufs Innigste, fügt dann Wasser zu und titrirt endlich.

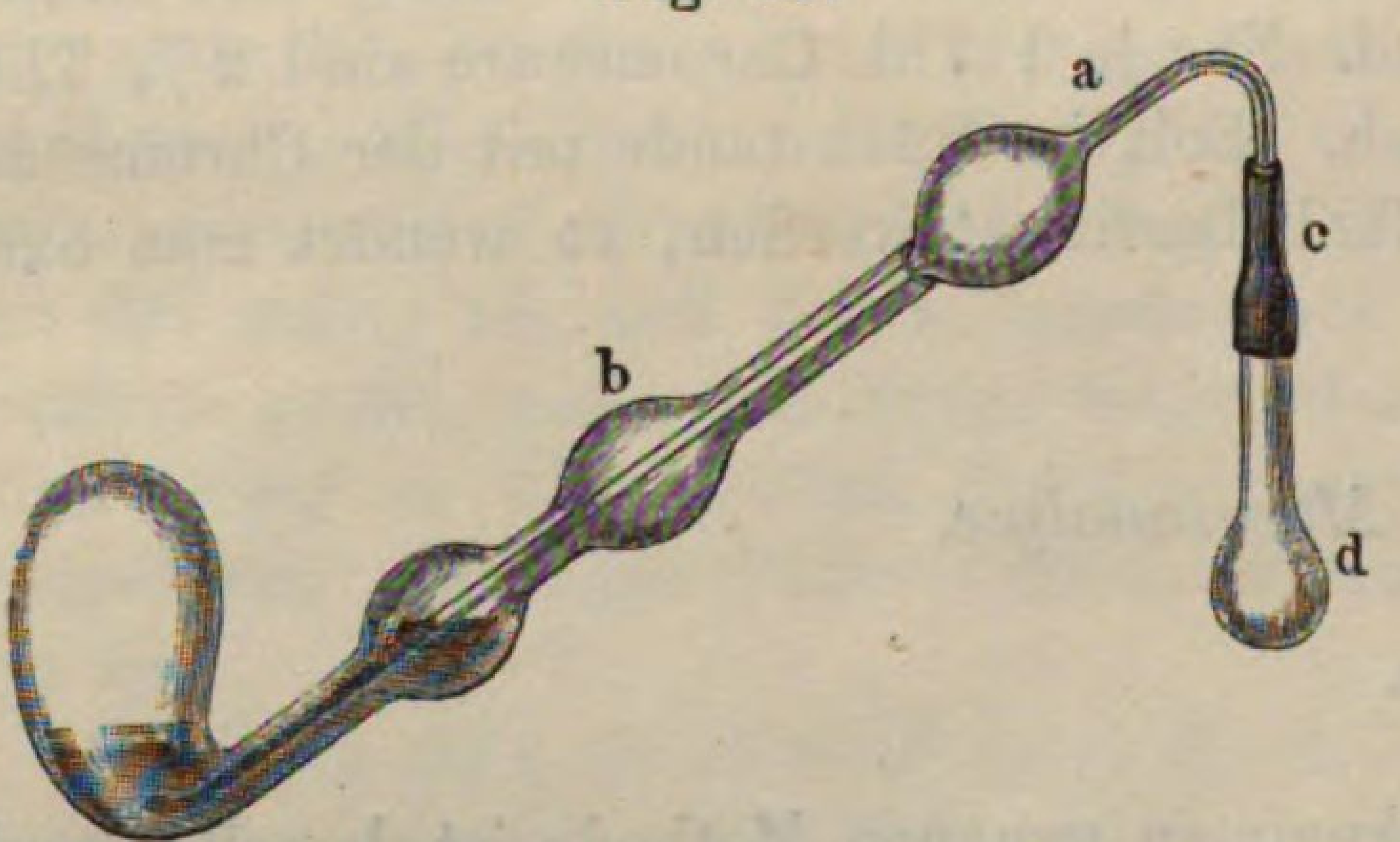
*) Americ. Journ. of science [2] 45. 298. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 108.

β. Nach Bunsen*).

Kocht man ein chromsaures Salz mit einem Ueberschuss von rauchender Salzsäure, so entweichen auf je 2 Aeq. Chromsäure 3 Aeq. Chlor; z. B. $KO, 2\,CrO_3 + 7\,ClH = KCl + Cr_2Cl_3 + 7\,HO + 3\,Cl$. — Leitet man das entweichende Gas in überschüssige Jodkaliumlösung, so setzen die 3 Aeq. Chlor 3 Aeq. Jod in Freiheit. Bestimmt man dies nach einer der in §. 146 zu beschreibenden Methoden, so erfährt man die Menge der Chromsäure, denn 3 Aeq. Jod = 380,55 entsprechen 2 Aeq. Chromsäure = 100,48.

Der Versuch wird auf folgende Art ausgeführt: Man bringt die abgewogene Probe des chromsauren Salzes (etwa 0,3 bis 0,4 Grm.) in das vor der Lampe geblasene, nur 36 bis 40 CC. fassende Kölbchen *d* (Fig. 85), füllt dasselbe mit reiner (von Chlor und schwefliger Säure freier) rauchender Salzsäure zu $^2/_3$ an, bringt — um stets eine gelinde Gasentwickelung zu erhalten und so das Zurücksteigen leicht zu verhüten — ein compactes Stückchen Magnesit hinzu und steckt das mit einer Kugel versehene Entwickelungsrohr *a* mittelst einer dickwandigen, gut schliessenden vulkanisirten Kautschukröhre *c* auf den Hals des Kölbchens. Man sieht, *a* ist eine umgebogene, unten zu einer aufwärts gerichteten Spitze ausgezogene Pipette. Ein Verlust an Chlor ist bei dem Zusatz der Salzsäure nicht zu befürchten, da die Ausscheidung desselben erst beim Erwärmen beginnt. Man senkt jetzt das Entwickelungsrohr in den Hals der mit Jodkaliumlösung**) zu $^1/_3$ angefüllten Retorte, welche ungefähr 160 CC. fasst und an deren Halse zwei kleine, vor der Lampe geblasene Erweiterungen angebracht sind, von denen die untere zur Aufnahme der bei dem Versuch emporgepressten Flüssigkeit, die obere zur weiteren Sicherstellung gegen Herausspritzen dient. Man erhitzt nunmehr das Kölbchen vorsichtig. Nach zwei bis drei Minuten langem Kochen ist alles Chlor übergegangen und durch sein Aequivalent freien Jods in der Jodkaliumlösung ersetzt. Sobald das Kochen beendigt ist, fasst man das Kautschukrohr *c* mit der linken Hand und hebt, während man die Lampe mit der Rechten stets unter dem Kölbchen hält, *a* so weit aus der Re-

Fig. 85.



*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 279. **) 1 Thl. reines (jodsäurefreies) Jodkalium in 10 Thln. Wasser. Die Flüssigkeit darf, unmittelbar nach Zusatz von reiner verdünnter Schwefelsäure, keine Bräunung zeigen.

torte, dass die gekrümmte Spitze sich in der Kugel *b* befindet. Jetzt nimmt man erst die Lampe, dann das Kölbchen weg, taucht die Retorte in kaltes Wasser, um sie abzukühlen, schwenkt die darin enthaltene Flüssigkeit hin und her, damit sich alles ausgeschiedene Jod in der überschüssigen Lösung des Jodkaliums auflöst, giesst nach völligem Abkühlen die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült die Retorte nach und verfährt nach §. 146. Die Methode gibt sehr befriedigende Resultate. — Der oben empfohlene Apparat bietet dem von Bunsen angewandten und empfohlenen gegenüber einige kleine Modificationen, die mir zweckmässig erschienen sind. Bunsen's Entwickelungsröhre hat keine Kugel und ist unten entweder durch ein Glas- oder Kautschukventil geschlossen, welches dem Gase den Austritt, der Flüssigkeit aber nicht das Eintreten in die Röhre gestattet, — seine Retorte hat nur eine Kugel am Halse. — Anstatt des beschriebenen Apparates kann man sich auch sehr gut des in §. 142 beschriebenen und abgebildeten bedienen.

γ. In Betreff der Methoden von Rube*), welche auf der Gleichung $2\,CrO_3 + 6\,(K_2\,Cfy) + 6\,H\,Cl = 3\,K\,Cl + Cr_2\,Cl_3 + 3\,(K_3\,Cfyd) + 6\,HO$ beruht, und der von Zulkowsky**), welche sich auf die Bestimmung des durch Chromsäure direct, d. h. ohne Destillation ausgeschiedenen Jods gründet und die genau wie die S. 291 *β*. beschriebene Eisenbestimmungsmethode ausgeführt wird, begnüge ich mich mit Angabe des Princips und der Quellen.

II. Trennung der Chromsäure von den Basen.

a. *Der ersten Gruppe*:

α. Man reducirt die Chromsäure nach I. und trennt Chromoxyd und Alkalien nach §. 155.

β. Man mengt das chromsaure Kali oder Natron mit etwa 5 Thln. trockenem Salmiakpulver und erhitzt das Gemenge vorsichtig. Im Rückstande bleiben die Chlormetalle der Alkalien und Chromoxyd, welche durch Wasser getrennt werden.

γ. Man fällt die Chromsäure nach I. a. *β*. und trennt im Filtrate Quecksilber- und Alkalisalz nach §. 162

b. *Der zweiten Gruppe*:

α. Man schmelzt die Verbindung mit 4 Thln. kohlensauren Natronkalis. Beim Behandeln mit heissem Wasser bleiben die alkalischen Erden im kohlensauren Zustande zurück, die Chromsäure kommt an Alkali gebunden in Lösung. Erstere können, da sie Alkali enthalten, nicht

*) Journ. f. prakt. Chem. 95. 53. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 444. **) Journ. f. prakt. Chem. 103. 351. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 74.

geradezu gewogen werden, letztere bestimmt man nach I. — Das Schmelzen mit kohlensaurem Alkali kann bei chromsaurem Strontian und Kalk ersetzt werden durch einmaliges Kochen mit überschüssiger Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron, bei chromsaurem Baryt muss nach Abgiessen der ersten Lösung das Auskochen mit kohlensaurem Alkali wiederholt werden (H. Rose).

β. Man löst in Salzsäure, reducirt die Chromsäure nach I. a. und trennt Chromoxyd und alkalische Erden nach §. 156.

γ. Chromsaure Magnesia, überhaupt in Wasser lösliche Verbindungen der Chromsäure mit alkalischen Erden, lassen sich auch in der Weise leicht zerlegen, dass man die Chromsäure nach I. a. *β*. oder I. b. bestimmt und im Filtrat die Magnesia vom überschüssig zugesetzten Quecksilber- oder Bleisalz nach §. 162 scheidet.

δ. Chromsauren Baryt, Strontian und Kalk kann man auch nach der II. a. *β*. angegebenen Methode zerlegen, vergl. Bahr, Analyse des zweifach chromsauren Baryts, Kalks etc.*). H. Rose empfiehlt auf 1 Thl. der höchst fein zerriebenen Substanz 5 Thle. Salmiak anzuwenden. Ein einmaliges Glühen reicht zwar in der Regel zu vollständiger Zersetzung hin, es ist aber vorsichtiger, das Glühen mit Salmiak nochmals zu wiederholen, um zu constatiren, dass das Gewicht constant geblieben, bevor man das Chlorbaryum etc. durch Wasser von dem zurückbleibenden Chromoxyd trennt.

c. *Der dritten Gruppe:*

α. Von Thonerde.

Hat man Chromsäure von Thonerde in saurer Lösung zu trennen, so fällt man die Thonerde durch Ammon oder kohlensaures Ammon (§. 105. a.), im Filtrate bestimmt man die Chromsäure nach I. Zeigt die ausgewaschene Thonerde gelbliche Farbe, so behandelt man sie auf dem Filter mit Ammon und wäscht mit siedendem Wasser aus. Hierdurch wird der letzte Rest Chromsäure entzogen. Da sich aber in dem Ammon etwas Thonerde löst, so erhitzt man die ammoniakalische Flüssigkeit in einer Platinschale, bis sie nur noch schwach alkalisch reagirt und filtrirt die ausgeschiedenen Flöckchen von Thonerdehydrat zu dem Hauptniederschlag.

β. Von Chromoxyd.

aa. Man bestimmt in einer Portion die Menge der Chromsäure nach I. d. oder nach I. e. *α*. oder *β*., in einer zweiten die Gesammtmenge des Chroms, indem man dieselbe entweder durch vorsichtiges Glühen mit

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 60.

Salmiak, oder nach I. a. in Oxyd, oder aber nach §. 106. 2. zuerst ganz in Chromsäure verwandelt.

bb. In manchen Fällen lässt sich die Chromsäure nach I. a. *β.* oder nach I. b. fällen. Im Filtrate trennt man alsdann Chromoxyd und Quecksilberoxydul, beziehungsweise Bleioxyd nach §. 162.

cc. Die wasserhaltigen Verbindungen des Chromoxyds mit der Chromsäure, wie man sie durch Fällung einer Chromoxydlösung mit einer Lösung von chromsaurem Kali etc. bekommt, lassen sich auch in der Art analysiren, dass man sie in einer Kugelröhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr unter Anwendung eines trocknen Luftstroms glüht (Fig. 44 in §. 36). Die gesammte Gewichtsabnahme entspricht dem entwichenen Sauerstoff und Wasser. Zieht man davon ab die aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres bekannt gewordene Menge des letzteren, so erfährt man die Menge des entwichenen Sauerstoffes und hat für 3 Aeq. desselben 2 Aeq. Chromsäure in Rechnung zu bringen. Die Menge des Chromoxyds ergibt sich, wenn man von dem Glührückstande die der gefundenen Chromsäure entsprechende Menge Chromoxyd abzieht. Vogel*) und Storer und Elliot**) bedienten sich dieser Methode.

d. *Der vierten Gruppe*:

α. Man verfährt wie in b. *α.* angegeben. Die Metalle bleiben beim Behandeln der geschmolzenen Masse als Oxyde zurück. — Sollte diese Methode auf Mangan angewendet werden, so müsste man die Schmelzung in einer Atmosphäre von kohlensaurem Gas vornehmen. Apparat wie Fig. 79 in §. 108.

β. Man reducirt die Chromsäure nach I. a. und trennt das Chromoxyd von den fraglichen Metallen nach §. 160.

e. *Der fünften und sechsten Gruppe*:

α. Man fällt die mit freier Säure versetzte Lösung entweder geradezu, oder nach vorhergegangener Reduction der Chromsäure durch schweflige Säure, mit Schwefelwasserstoff. — Die Metalle der 5. und 6. Gruppe werden nebst freiem Schwefel gefällt (§. 115 bis §. 127), die Chromsäure wird reducirt. Man fällt das Oxyd im Filtrat nach I. a.

β. Chromsaures Bleioxyd zerlegt man zweckmässig durch Erhitzen mit Salzsäure und etwas Alkohol, und Trennen des entstandenen Chlorbleies vom gebildeten Chromchlorür durch Alkohol (vergl. §. 162). Man versäume nicht, die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure zu prüfen. Entsteht hierdurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, so ist derselbe abzufiltriren, zu wägen und in Rechnung zu bringen. (Vergleiche auch §. 130. I. d.).

*) Journ. f. prakt. Chem. 77. 484. **) Proceedings of the American Academy Vol. V. 198.

Anhang zur ersten Abtheilung.

§. 131.

1. Selenige Säure.

Hat man die selenige Säure in wässeriger oder salzsaurer Lösung, so fällt man daraus das Selen durch gasförmige schweflige Säure, oder — bei Säureüberschuss — durch schwefligsaures Natron, oder schwefligsaures Ammon. Man erhitzt alsdann $^1/_4$ Stunde zum Kochen, wobei der anfangs rothe Niederschlag schwer, dicht und schwarz wird. Man prüft, ob durch weitere Einwirkung von schwefliger Säure kein Selen mehr gefällt wird, sammelt das ausgeschiedene auf einem gewogenen Filter, trocknet bei einer 100° C. nicht ganz erreichenden Temperatur und wägt.

Da H. Rose*) nachgewiesen hat, dass Salzsäure zur vollständigen Reduction der selenigen Säure nothwendige Bedingung ist, so ist jene, sofern sie nicht vorhanden, zuzusetzen. — Das von dem gefällten Selen ablaufende Filtrat dampft man der Sicherheit wegen und zwar unter Zusatz von Chlorkalium oder Chlornatrium bis auf ein kleines Volumen ein, erhitzt mit starker Salzsäure, um etwa vorhandene Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren, und prüft nochmals mit schwefliger Säure, ob kein Selen mehr gefällt wird. — Enthält die mit schwefliger Säure zu fällende Lösung Salpetersäure, so kann man dieselbe nicht ohne Weiteres mit Salzsäure eindampfen, um die Salpetersäure zu entfernen; man würde bei diesem Verfahren grossen Verlust durch Verflüchtigung von seleniger Säure erleiden. Nur im Falle eine genügende Menge Alkalisalz vorhanden, sofern man somit Chlorkalium oder Chlornatrium beim Eindampfen zugesetzt hat, verflüchtigt sich die selenige Säure nicht, wenn man — wie es doch zur Entfernung der Salpetersäure geschehen muss — den Rückstand wiederholt mit Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt (Rathke**).

In Betreff der Trennung der selenigen Säure von den Basen sei hier kurz Folgendes erwähnt:

a. Sind die Basen der Art, dass sie durch schweflige Säure und Salzsäure nicht verändert werden, so kann man das Selen geradezu nach der eben angegebenen Art fällen; das Filtrat liefert — mit Schwefelsäure verdampft — die Basis als Sulfat.

b. Von den Basen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, kann man die selenige Säure durch Schwefelwasserstoff trennen. Der Niederschlag (nach Rathke***) ein Gemenge von SeS_2, Se_2S und S) enthält auf 1 Aeq. Selen 2 Aeq. Schwefel. Trocknet man ihn bei oder

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. I. 73. **) Journ. f. prakt. Chem. 108. 249. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 484. — ***) Journ. f. prakt. Chem. 108. 252.

etwas unter 100° C., so lässt sich daraus das Gewicht des Selens mit Genauigkeit berechnen. — Sollte aber weiterer Schwefel dem Niederschlage beigemengt sein, so oxydirt man letzteren noch feucht mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder dadurch, dass man ihn mit Kalilauge behandelt und unter gleichzeitiger Erhitzung Chlorgas einleitet. Die Vorsicht erfordert, dass man nicht nur das Selen, sondern auch den Schwefel vollständig oxydirt, weil dieser Selen einschliessen kann. Die Selensäure enthaltende Lösung wird erhitzt, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht, dann fügt man Salzsäure zu und erhitzt von Neuem. Riecht sie nun nicht mehr nach Chlor, so fällt man aus der nun selenige Säure enthaltenden Lösung das Selen durch schweflige Säure. — Anstatt dieses Verfahrens kann man den Schwefel-Selen-Niederschlag auch einige Stunden lang mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium digeriren, wobei er sich vollständig löst und aus der verdünnten Lösung das Selen durch Salzsäure fällen wie in c. (Rathke a. a. O.).

c. In vielen selenigsauren oder selensauren Salzen lässt sich das Selen auch in der Art bestimmen, dass man es erst in Selencyankalium überführt und dessen wässerige Lösung mit Salzsäure fällt (Oppenheim*). Man mischt zu dem Ende das betreffende Salz mit der sieben- bis achtfachen Menge gewöhnlichen (cyansäurehaltigen) Cyankaliums in einem langhalsigen Glaskolben oder auch in einem Porzellantiegel, überdeckt das Gemenge noch mit etwas Cyankalium, schmelzt im Wasserstoffstrome und sorgt, dass auch beim Erkalten keine atmosphärische Luft einwirkt. Die Schmelztemperatur halte man so niedrig, dass das Glas oder Porzellan nicht angegriffen wird. Nach dem Erkalten behandelt man die braune Schmelze mit Wasser, filtrirt die farblose Lösung, wenn ein unlöslicher Rückstand bleibt, sorgt durch Auswaschen desselben oder Zugiessen von Wasser, dass die Flüssigkeit etwas, aber nicht zu sehr verdünnt werde, erhitzt längere Zeit zum Kochen (um eine kleine Menge in der Schmelze enthaltenen Selenkaliums durch die Einwirkung des überschüssigen Cyankaliums noch in Selencyankalium überzuführen), lässt erkalten, übersättigt mit Salzsäure und erhitzt wieder einige Zeit hindurch. Nach 12 bis 24 Stunden hat sich alles Selen ausgeschieden; man filtrirt es ab, trocknet bei 100° C. und wägt. Die bei diesem Verfahren erhaltenen Resultate sind genau (H. Rose**). Ballt sich das Selen beim Erhitzen zusammen, so kann es Salze einschliessen. Man löst es in solchen Fällen zur Controle in Salpetersäure und fällt nach Zusatz von Salzsäure durch schweflige Säure. — In der vom Selen-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist in der Regel kein Selen mehr enthalten; die Vorsicht erheischt jedoch, dass man sich hiervon durch Zusatz von schwefliger Säure überzeugt.

d. Von vielen Basen kann man die selenige (und die Selensäure) auch in der Weise trennen, dass man die Verbindung mit 2 Thln. koh-

*) Journ. f. prakt. Chem. 71. 280. **) Zeitschr. f. analyt. Chem. I. 73.

lensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter zusammenschmelzt, die Masse mit Wasser auskocht, das Filtrat (wenn erforderlich) mit Kohlensäure sättigt, um es von einem etwaigen Bleigehalte zu befreien, dann mit Salzsäure im Ueberschuss einkocht (um die Selensäure zu reduciren und die Salpetersäure zu verjagen) und endlich mit schwefliger Säure fällt.

Ist das nach einer oder der anderen Art abgeschiedene Selen rein, so muss es sich — in einer Glasröhre erhitzt — ohne Rückstand verflüchtigen.

2. Schweflige Säure.

Hat man freie schweflige Säure in einer wässerigen Flüssigkeit zu bestimmen, welche auch andere Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure) enthalten kann, so verdünnt man eine abgewogene Menge mit völlig luftfreiem (d. h. längere Zeit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem) Wasser, bis ihr Gehalt an schwefliger Säure nicht mehr als 0,05 Gewichtsprocente beträgt, lässt die Lösung in eine titrirte überschüssige Lösung von Jod in Jodkalium unter Umrühren einfliessen, bestimmt das noch frei gebliebene Jod mit einer titrirten Auflösung von unterschwefligsaurem Natron und findet so die Jodmenge, welche zur Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure gedient hat. Nur wenn, wie bei dieser modificirten Art des Bunsen'schen Verfahrens, die verdünnte schweflige Säure in die Jodlösung einfliesst, verläuft der Process nach Finkener*) genau nach dem Schema $J + 2\,HO + SO_2 = HJ + HO, SO_3$. Jedenfalls schützt auch diese Art des Operirens am besten vor jedem Verlust an schwefliger Säure. Wegen des Näheren vergleiche §. 146. — Sollen in Wasser oder Säuren lösliche schwefligsaure Salze untersucht werden, so übergiesst man sie mit so viel luftfreiem Wasser, dass der oben angegebene Verdünnungsgrad erreicht wird, fügt Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu bis zum Vorwalten und verfährt dann wie angegeben. Bei diesen Bestimmungsmethoden ist die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden, dass das zum Verdünnen verwandte Wasser luftfrei sei.

Will man die schweflige Säure gewichtsanalytisch bestimmen, so führt man sie in Schwefelsäure über und fällt diese mit Baryt nach §. 132. Diese Methode ist namentlich dann sehr anwendbar, wenn man schwefligsaure Salze zu untersuchen hat, die von Schwefelsäure ganz frei sind. Die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure geschieht auf nassem Wege am besten durch Chlor oder Brom und zwar in der Art, dass man die verdünnte wässerigeAuflösung des schwefligsauren Salzes unter Umrühren in überschüssiges Chlor- oder Bromwasser giesst. In Wasser unlösliche schwefligsaure Salze zersetzt man durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und verfährt alsdann mit der

*) Handb. der analyt. Chem. von H. Rose, 6. Aufl. von Finkener, II. 937.

entstandenen Lösung des schwefligsauren Natrons nach Angabe. — Nach Austreibung des überschüssigen Chlors oder Broms durch Erhitzen fällt man die mässig saure Lösung mit Chlorbaryum. — Auf trocknem Wege lassen sich schwefligsaure Salze in schwefelsaure überführen durch Erhitzen des Salzes mit 4 Thln. eines Gemenges von gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Salpeter in einem Platintiegel.

3 Unterschweflige Säure.

In ähnlicher Weise, wie die schweflige Säure, kann auch die unterschweflige Säure durch Jod bestimmt werden, wenn man sie in Form löslicher Salze hat. Die Reaction erfolgt nach dem Schema $2\,(NaO, S_2O_2) + J = NaO, S_4O_5 + NaJ$. Man löst das zu untersuchende Salz in einer reichlichen Menge Wasser, setzt Stärkekleister hinzu und titrirt dann die neutrale oder zuvor neutralisirte Auflösung mit Jodlösung bis zum Eintreten der blauen Farbe. Dass das so gewonnene Resultat nur dann richtig ist, wenn keine sonstigen auf Jod einwirkenden Stoffe zugegen sind, ist selbstverständlich. — Will man den Schwefel unterschwefligsaurer Salze in Schwefelsäure überführen und ihn auf diesem Wege bestimmen, so bedient man sich am besten des Chlor- oder Bromwassers in der bei der schwefligen Säure besprochenen Art.

4. Jodsäure.

Die Bestimmung der Jodsäure lässt sich auf folgende Weise leicht bewerkstelligen. Man destillirt die freie oder an eine Basis gebundene Säure mit einem Ueberschuss reiner rauchender Salzsäure in dem bei Chromsäure (§. 130. e. *β.*) beschriebenen Apparate, fängt das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung auf und bestimmt das ausgeschiedene Jod wie an dem angeführten Orte angegeben. Da 1 Aeq. Jodsäure 4 Aeq. Chlor, also auch 4 Aeq. Jod in Freiheit setzt, so hat man für 507,4 Jod 166,85 Jodsäure in Rechnung zu bringen. Die Zersetzung der Jodsäure durch Salzsäure erfolgt nach dem Schema: $JO_5 + 5\,HCl = JCl + 5\,HO + 4\,Cl$ (Bunsen*). Auch folgender Weg führt einfach und sicher zum Ziel: Man versetzt die Lösung der Jodsäure oder des jodsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, fügt Jodkalium im Ueberschuss hinzu und bestimmt die Menge des freigewordenen Jods nach §. 146. Der sechste Theil des so gefundenen Jods stammt von der Jodsäure ($JO_5 + 5\,HJ = 5\,HO + 6\,J$). Rammelsberg**) erhielt so gute Resultate.

5. Salpetrige Säure.

Die salpetrige Säure in salpetrigsauren Salzen, welche frei von salpetersauren Salzen sind, lässt sich bestimmen, indem man den darin ent-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 285.

**) Pogg. Annal. 135. 493. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 456.

haltenen Stickstoff in Ammoniak überführt und dessen Menge ermittelt oder dadurch, dass man ihre Oxydationswirkung auf Eisenoxydulsalz feststellt. Da diese Methoden genau so ausgeführt werden, wie die entsprechenden Salpetersäure-Bestimmungen (§. 149), so bleibt hier nur der Fall zu besprechen, wenn salpetrige Säure neben Salpetersäure bestimmt werden soll. Es lässt sich die salpetrige Säure dann auf vollkommen befriedigende Art mit einer Auflösung von reinem übermangansaurem Kali bestimmen, sofern man Sorge trägt, dass die Verdünnung stark genug ist, um ein Zerfallen der durch eine stärkere Säure in Freiheit gesetzten salpetrigen Säure durch Wasser unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd zu verhindern. Der Zweck wird erreicht, wenn auf 1 Gewichtstheil wasserfreie salpetrige Säure mindestens 5000 Thle. Wasser kommen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $5\,NO_3 + 2\,Mn_2O_7 = 5\,NO_5 + 4\,MnO$. Stellt man daher den Wirkungswerth des übermangansauren Kalis mit zu Oxydul gelöstem Eisen fest, so entsprechen 4 Aeq. Eisen 1 Aeq. NO_3, denn jene wie dieses nehmen 2 Aeq. Sauerstoff auf. — Salpetrigsaure Salze löst man in sehr schwach angesäuertem Wasser auf, setzt von der Lösung des übermangansauren Kalis zu, bis die Oxydation der salpetrigen Säure fast zu Ende geführt ist, macht dann erst die Lösung stark sauer und setzt schliesslich Chamäleonlösung zu bis zu lichtrother Färbung.

Zur Bestimmung der Untersalpetersäure in rother rauchender Salpetersäure lässt man einige Cubikcentimeter derselben in etwa 500 CC. kaltes, reines, destillirtes Wasser unter Bewegen einfliessen und bestimmt dann die entstandene salpetrige Säure. 1 Aeq. gefundener salpetriger Säure entspricht 2 Aeq. Untersalpetersäure, denn diese zerfällt — mit einer so grossen Menge Wasser zusammengebracht — nach folgender Gleichung: $2\,NO_4 + 2\,HO = HO, NO_5 + HO, NO_3$ (Sig. Feldhaus*).

Auch durch Reduction der Chromsäure lässt sich salpetrige und Untersalpetersäure neben Salpetersäure bestimmen. — Man muss dabei einen Ueberschuss titrirter Lösung von chromsaurem Kali anwenden und den bleibenden Chromsäurerest mit titrirter Eisenoxydullösung bestimmen (Fr. Mohr**).

In Betreff der Bestimmung der salpetrigen Säure mittelst Bleihyperoxyds vergleiche Feldhaus a. a. O. Seite 431, sowie die Angaben von Lang***) und von J. Löwenthal†). Bezüglich der Bestimmung der salpetrigen Säure in natürlichen Gewässern vergl. §. 205.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 426. **) Dessen Lehrb. der Titrirmethode, 3. Aufl., S. 236. ***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 485. †) Daselbst 3. 176.

Zweite Abtheilung der ersten Gruppe der Säuren.

Schwefelsäure, (Kieselfluorwasserstoffsäure).

§. 132.

Schwefelsäure.

I. Bestimmung.

Die Schwefelsäure wird in der Regel als *schwefelsaurer Baryt* auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt, doch lassen sich, abgesehen von den acidimetrischen Methoden (§. 215), auch auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts (und Bleioxyds) gegründete maassanalytische Methoden anwenden. Ich werde von den vielen in dieser Richtung in Vorschlag gekommenen Methoden nur die aufführen, welche der Gewichtsanalyse gegenüber irgend welche Vorzüge bieten können.

1. *Gewichtsanalytische Bestimmung.*

Die genaue Bestimmung der Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gehört keineswegs, wie man früher meinte, zu den einfachsten und leichtesten Aufgaben, sondern sie erfordert grosse Aufmerksamkeit und Sorgfalt. Der Grund hiervon liegt, wie sich aus §. 71. a. ergibt, theils darin, dass der schwefelsaure Baryt in den Lösungen freier Säuren und mancher Salze weit löslicher ist, als man früher annahm, — theils darin, dass derselbe so überaus leicht fremde, im Wasser an und für sich lösliche Salze mit niederreisst, — theils darin, dass der einmal verunreinigt ausgeschiedene Niederschlag sich oft nur schwer vollkommen reinigen lässt.

Man versetze daher zunächst die zu fällende Flüssigkeit in einen zur Fällung geeigneten Zustand und hierzu gehört vor Allem, dass die Lösung nur eine kleine Menge freier Salzsäure und keine Salpetersäure oder Chlorsäure enthält. Sind letztere zugegen, so entfernt man sie am besten durch wiederholtes Abdampfen mit reiner Salzsäure im Wasserbade. — Die so vorbereitete Lösung verdünnt man stark, erhitzt sie fast zum Sieden, fügt Chlorbaryumlösung in mässigem Ueberschuss hinzu und lässt alsdann längere Zeit unter mässigem Erwärmen absitzen. Man giesst alsdann die Flüssigkeit durch ein Filter ab, übergiesst den Niederschlag mit siedendem Wasser, giesst nach dem Absitzen wieder durch das Filter ab und wiederholt dies, bis im Waschwasser kein Chlor mehr nachweisbar ist. Nachdem man schliesslich den Niederschlag auf das Filter gebracht und getrocknet hat, behandelt man ihn nach §. 53, unter Anwendung einer nur mässigen Glühhitze.

Nach dem Wägen des Niederschlages empfiehlt es sich, denselben mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade längere Zeit zu erwärmen. Man giesst schliesslich die Salzsäure durch ein kleines Filterchen ab, wäscht den Niederschlag, ohne ihn auf das Filter zu bringen, mit siedendem Wasser durch Decantiren aus, verdampft Filtrat und Waschwasser in einer Platin- oder Porzellanschale fast zur Trockne, fügt Wasser zu, bringt die geringe Menge des hierbei ungelöst bleibenden schwefelsauren Baryts auf dasselbe Filterchen, wäscht aus, trocknet, äschert das Filterchen ein und glüht den mit der Filterasche vereinigten schwefelsauren Baryt aufs Neue. Zeigt sich eine Gewichtsabnahme, so wird hierdurch constatirt, dass in dem erstgewogenen schwefelsauren Baryt noch fremde Salze waren.

Diese Art der Reinigung führt aber nicht immer zum Ziel und zwar dann niemals, wenn die gefällte Lösung Salpetersäure in irgend grösserer Menge enthielt*), auch dann nicht immer, wenn in den Niederschlag Eisenoxyd oder Platinoxyd (Claus**) eingegangen ist. In solchen Fällen bleibt nur ein Mittel übrig. Man schmelzt den Niederschlag mit etwa 4 Thln. kohlensauren Natrons, erhitzt die Schmelze mit Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand mit siedendem Wasser aus, säuert die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an und bestimmt darin die Schwefelsäure aufs Neue.

Wenn man genau nach diesen Angaben verfährt, sind die Resultate durchaus befriedigend, während man bei ihrer Nichtbeachtung Procente zu viel oder zu wenig erhalten kann.

2. *Maassanalytische Bestimmung.*

a. Nach Carl Mohr***). Man gebraucht Normal-Chlorbaryumlösung, 1 Aeq. reines krystallisirtes Chlorbaryum ($BaCl + 2$ aq.), d. h. 121,96 Grm. im Liter enthaltend, ferner Normal-Salpetersäure oder Normal-Salzsäure und Normal-Natronlauge (§. 215). Von der Chlorbaryumlösung setzt man der auf Schwefelsäure zu prüfenden Flüssigkeit, welche — wenn sie viel freie Säure enthalten sollte — zuvor mit reinem kohlensaurem Natron fast neutral gemacht wird, eine abgemessene Menge, und zwar am besten eine runde Zahl von Cubikcentimetern, zu, so zwar, dass die Barytlösung mehr als hinreicht, um die Schwefelsäure zu fällen, doch aber in keinem zu grossen Ueberschuss vorhanden ist. Nach längerer Digestion in der Wärme fällt man — ohne zuvor zu filtriren — den Ueberschuss des Chlorbaryums mit kohlensaurem und etwas reinem Ammon, filtrirt den aus schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, bis das Filtrat auf empfindliches rothes Lackmuspapier nicht mehr reagirt und bestimmt alsdann den im Niederschlag enthaltenen kohlensauren Baryt alkalime-

*) Vergl. meine Abhandlung in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 52.

) Jahresber. über die Fortschr. der Chem. von Kopp und Will 1861, S. 323. Anmerk. *) Ann. der Chem. u. Pharm. 90. 165.

trisch nach der §. 223 beschriebenen Methode. Wäre keine Schwefelsäure vorhanden gewesen, so verbrauchte man zur Sättigung des kohlensauren Baryts eben so viel Cubikcentimeter Normalsäure, als man Cubikcentimenter Chlorbaryumlösung angewandt hatte, war dagegen Schwefelsäure zugegen, so gebraucht man weniger, und zwar eine der Schwefelsäure proportionale Menge. Man hat daher für jeden Cubikcentimeter Normalsäure, den man weniger verbraucht hat, 0,04 Grm. wasserfreie Schwefelsäure in Rechnung zu bringen. Die Resultate dieser Methode sind ganz befriedigend, wenn die Lösung nicht zu viel freie Säure enthält; ist dies der Fall, so bleibt durch Vermittelung des Ammonsalzes kohlensaurer Baryt in Lösung und man erhält dann die Schwefelsäure etwas zu hoch. Dass die Methode bei Anwesenheit von Phosphorsäure, Oxalsäure, überhaupt von Säuren, die in neutraler Lösung Barytsalze fällen, unbrauchbar ist, und dass von Basen nur Alkalien zugegen sein dürfen, versteht sich von selbst.

b. Nach Ad. Clemm*). Um das C. Mohr'sche Verfahren rascher ausführbar und somit für den Gebrauch in Fabriken praktischer zu machen, hat Clemm dasselbe in folgender Weise modificirt. Auch hierbei ist die Abwesenheit aller anderen Säuren erforderlich, welche mit Baryt in Wasser unlösliche Salze bilden; von Basen dürfen nur Alkalien zugegen sein. Man bedarf ausser den in a. erwähnten titrirten Lösungen noch einer Normallösung von reinem kohlensaurem Natron (53,04 Grm. wasserfreies Salz im Liter enthaltend). Man beginnt damit, die in einem Messkolben enthaltene Lösung mit Lackmustinctur zu versetzen und sie erforderlichen Falles genau mit kohlensäurefreier Natronlauge oder mit Salzsäure zu neutralisiren, dann fügt man eine abgemessene Menge Chlorbaryumlösung hinzu, welche mehr als hinlänglich ist, alle Schwefelsäure zu fällen, nunmehr ein dem Volum der zugesetzten Chlorbaryumlösung gleiches Volum der Normal-Lösung des kohlensauren Natrons, füllt bis zur Marke, schüttelt, filtrirt und bestimmt in einem aliquoten Theil des Filtrates (etwa in der Hälfte) den Gehalt an kohlensaurem Natron nach §. 220. Man erkennt, dass die in der Gesammtlösung enthaltene Menge des kohlensauren Natrons, also auch die zur Sättigung derselben erforderliche Normalsäure der vorhandenen Schwefelsäure äquivalent ist. Die folgenden Gleichungen lassen dies leicht erkennen: $KO, SO_3 + 2\,BaCl = BaO, SO_3 + KCl + BaCl$ und weiter $BaO, SO_3 + KCl + BaCl$ nach Zusatz von $2\,NaO, CO_2 = BaO, SO_3 + KCl + BaO, CO_2 + NaCl + NaO, CO_2$. — In der verdünnten Lösung ist der geringe Ueberschuss des kohlensauren Natrons auf den schwefelsauren Baryt ohne umsetzende Wirkung, so dass hieraus ein Fehler nicht entsteht. Die Resultate sind für technische Zwecke genügend genau.

c. Eine dritte auf alkalimetrischer Basis beruhende Methode

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 122.

zur Bestimmung der in schwefelsauren Salzen enthaltenen Schwefelsäure hat und zwar ebenfalls für technische Bestimmungen E. Bohlig*) empfohlen. Sie beruht auf der Thatsache, dass sich schwefelsaure Alkalien mit gefälltem kohlensaurem Baryt bei Gegenwart von überschüssiger Kohlensäure vollständig umsetzen unter Bildung von schwefelsaurem Baryt und doppeltkohlensaurem Alkali, und zwar auch bei einer dem Siedepunkte des Wassers nahen Temperatur, welche der Lösung irgend erheblicher Mengen von kohlensaurem Baryt in der freie Kohlensäure enthaltenden Flüssigkeit vorbeugt. Die Menge des an Kohlensäure gebundenen Alkalis, welche man erhält, entspricht somit der Menge des ursprünglich vorhandenen schwefelsauren Salzes. In Betreff der Einzelnheiten der Methode verweise ich auf die Abhandlung.

d. Nach R. Wildenstein (erstes Verfahren**). Das Princip der Methode besteht darin, die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums zu fällen und den Ueberschuss des zugesetzten Baryts, falls die Lösung eine neutrale, direct, falls sie sauer, nach vorherigem Zusatz von kohlensäurefreiem Ammon bis zum schwachen Vorwalten, durch neutrales chromsaures Kali zurückzutitriren. Man stelle sich dar:

1. eine Chlorbaryumlösung, von der 1 CC. 0,02 Schwefelsäure entspricht, somit Halb-Normal-Lösung (durch Auflösen von 60,98 Grm. reinem krystallisirtem Chlorbaryum (Ba Cl + 2 aq.) zu 1 Liter bereitet), —
2. eine Lösung von reinem neutralem chromsaurem Kali, von der 2 CC. 1 CC. der Chlorbaryumlösung ausfällen (durch Auflösen von 18,451 Grm. saurem chromsaurem Kali, Zusetzen von etwas Ammon bis die rothgelbe Farbe in Blassgelb übergegangen und Verdünnen zu 1 Liter bereitet)

und prüfe zunächst, ob die Beziehung der beiden Lösungen zu einander die richtige ist. Zu dem Ende messe man 10 CC. der Chlorbaryumlösung ab, verdünne mit etwa 50 CC. Wasser, erhitze zum Sieden und füge 20,4 CC. der Lösung des chromsauren Kalis zu. Die über dem sich rasch absetzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit muss gelblich erscheinen. Fügt man nun aus der Bürette tropfenweise von der Chlorbaryumlösung zu, so muss man von dieser zur völligen Zersetzung des noch gelösten chromsauren Kalis 0,2 CC. gebrauchen, so dass also im Ganzen 10,2 CC. Chlorbaryumlösung 20,4 CC. der Lösung des chromsauren Kalis entsprechen.

Zum Behufe der Schwefelsäurebestimmung bringt man die zu prüfende Substanz, gelöst in etwa 50 CC. Wasser, in eine Kochflasche von vielleicht 200 CC. Inhalt, erhitzt zum Sieden und lässt von der Chlorbaryumlösung zulaufen, bis volle Sicherheit vorhanden, dass alle Schwefelsäure gefällt ist, jedoch unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses. Man erhitzt $1/2$ bis 1 Minute zum Sieden und neutralisirt bei saurer Reaction mit kohlensäurefreiem Ammon, dann fügt man zu der

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 310. **) Daselbst I. 323.

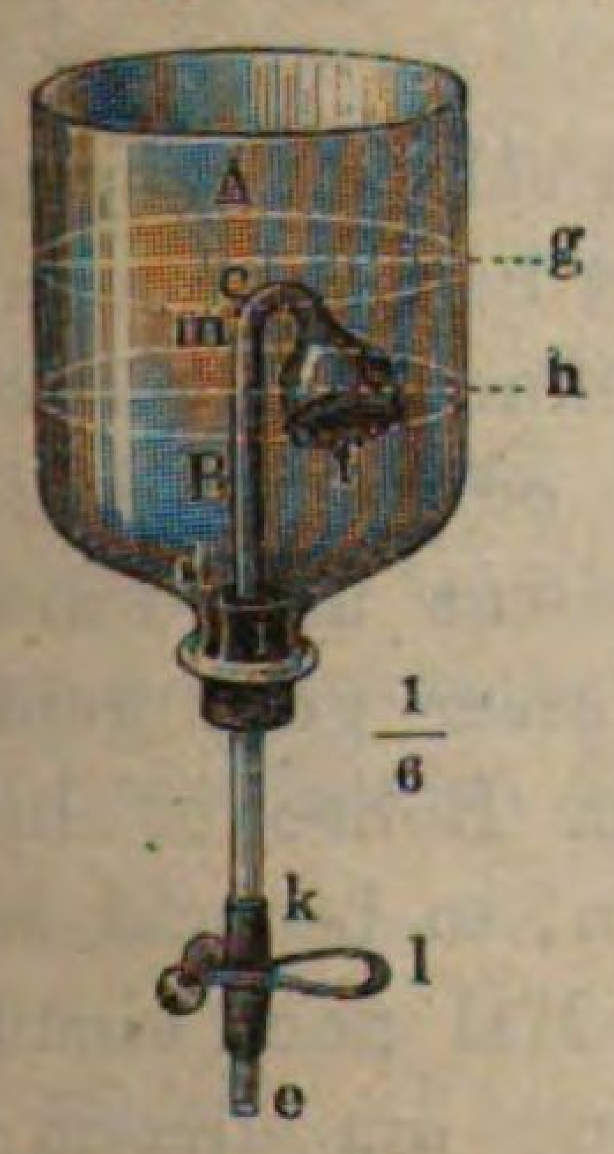
heissen Flüssigkeit, gleichgültig ob solche trübe ist oder nicht, von der Lösung des chromsauren Kalis in Quantitäten von je 0,5 CC. Die Flüssigkeit klärt sich nunmehr beim Umschwenken rasch, so dass man an der eintretenden Gelbfärbung derselben leicht ersehen kann, wann das chromsaure Kali anfängt vorzuwalten. Sobald dieser Punkt erreicht ist, fügt man langsam und tropfenweise Chlorbaryumlösung zu, bis wieder gänzliche Entfärbung eingetreten ist, wozu meistens nur einige Tropfen, im höchsten Falle 0,4 CC., erforderlich sind. Man zieht schliesslich die verbrauchten CC. der Lösung des chromsauren Kalis, getheilt durch 2, ab von den im Ganzen verbrauchten CC. der Chlorbaryumlösung und berechnet aus dem bleibenden Reste derselben die Menge der Schwefelsäure. Resultate gut.

Soll die Methode auf schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Zink- oder Cadmiumoxyd angewandt werden, so löst man unter Salmiakzusatz in Ammon, erhitzt — um einen Kohlensäuregehalt des Ammoniaks unschädlich zu machen — mit etwas Chlorcalcium und setzt dann Chlorbaryum und schliesslich von der Lösung des chromsauren Kalis zu (Fleischer*).

e. Nach R. Wildenstein (zweites Verfahren**). Von allen Grundlagen maassanalytischer Schwefelsäurebestimmung ist die einfachste und der allgemeinsten Anwendung fähige die, dass man zu der durch Salzsäure mässig sauren Lösung titrirte Chlorbaryumlösung tröpfelt, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, und aus der verbrauchten Menge der Chlorbaryumlösung die der Schwefelsäure berechnet. Da aber das Ende der Ausfällung nur schwierig und nach vielen Versuchen zu treffen ist, so fand diese Methode nur eine sehr beschränkte Anwendung.

Wildenstein hat dem Verfahren eine praktische Form gegeben, welche es ermöglicht, in einer halben Stunde etwa eine Analyse zu beendigen und dabei befriedigende Resultate zu erhalten. Er bedient sich des in Fig. 86 abgebildeten Apparates. *A* ist eine Flasche von weissem Glase, deren Boden man abgesprengt hat, von 900 bis 950 CC. Inhalt, *B* eine Trichterröhre von starken Wandungen und mit glockenförmigem Trichter, so umgebogen, wie aus der Figur zu ersehen, unten mit einem Stückchen Kautschukschlauch nebst Schrauben-Quetschhahn und nicht ausgezogenem Ablaufröhrchen versehen. Die Länge von *c* bis *d* betrage etwa $7^1/_2$ bis 8, und von *d* bis *e* etwa 12 Centimeter. Die Oeffnung der Trichterglocke *f*, welche zweckmässig einen Durchmesser von 2,5 bis 3 Centimeter hat, wird vor der Zusam-

Fig. 86.



*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 5. 318. Daselbst findet sich auch eine Modification der Methode, welche die Erkennung überschüssigen chromsauren Ammons in gefärbten Flüssigkeiten zulässt, aber freilich auch die Einfachheit des Verfahrens wesentlich beeinträchtigt. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. I. 432.

mensetzung des Apparates auf folgende Art überbunden: Man nimmt ein ungefähr 6 Centim. im Quadrat grosses Stückchen feinen, neuen, von Schwefelsäure freien Baumwollenstoff, Mull oder Musselin, legt hierauf zwei gleichgrosse Abschnitte schwedisches Filtrirpapier, dann wieder ein Stückchen Baumwollenstoff von derselben Grösse und überbindet hiermit vorsichtig und ohne das Filtrirpapier zu verletzen, die Oeffnung *f* mittelst eines starken leinenen Bindfadens, den man einigemal über Wachs gezogen hat. Das Ueberstehende wird rund herum gleichmässig abgeschnitten. Man hat nun ein kleines Heberfiltrum, welches gestattet, von einer in *A* enthaltenen, durch schwefelsauren Baryt trüben Flüssigkeit eine Portion klar und verhältnissmässig rasch abzufiltriren.

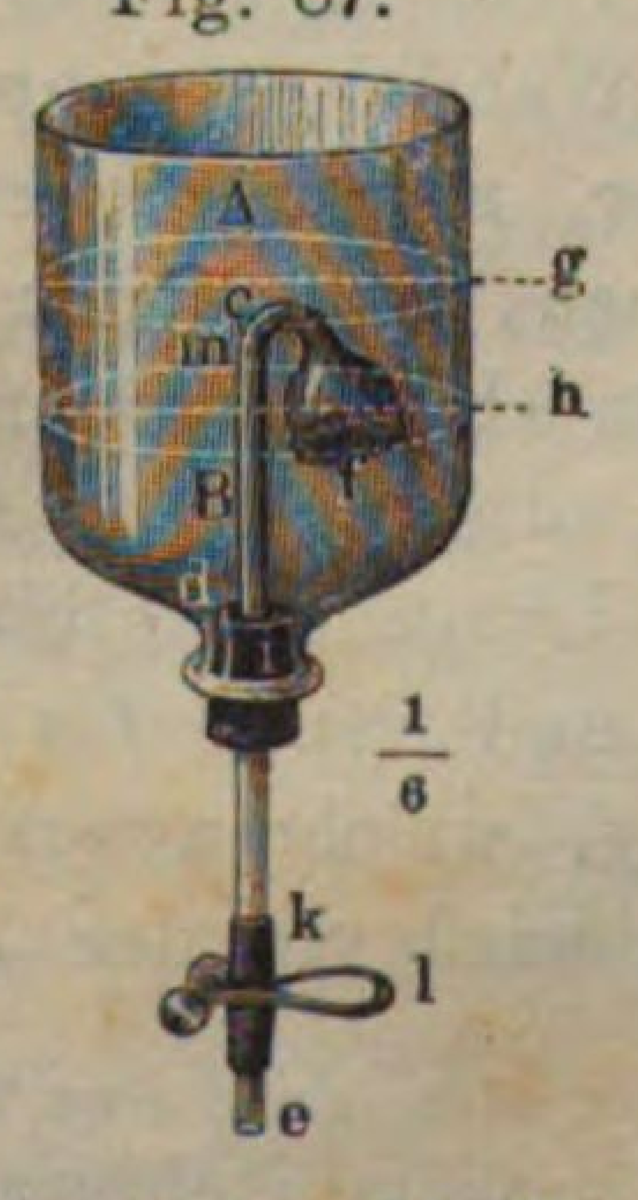
Da beim allmählichen Zusatz von Chlorbaryum zur verdünnten sauren Lösung eines schwefelsauren Salzes ein Punkt eintritt, vergleichbar dem neutralen Punkte bei der Fällung von Silberlösung durch Chlornatrium (s. S. 305), d. h. ein Moment, bei welchem eine abfiltrirte Probe sowohl durch Schwefelsäure als auch durch Chlorbaryum nach Verlauf einiger Minuten getrübt wird, so muss man entweder nach dem Grundsatze verfahren, welcher bei der Silberbestimmung empfohlen ist, d. h. man muss nicht von dem Gehalte der Chlorbaryumlösung ausgehen, sondern von ihrem Wirkungswerthe, den man feststellt, indem man von ihr zu bekannten Mengen schwefelsaurer Salze zufügt, bis factisch keine weitere Fällung mehr eintritt, — oder man muss, wie dies von Wildenstein empfohlen wird, den Punkt als den Endpunkt der Ausfällung annehmen, bei welchem Chlorbaryum in dem klaren Filtrate nach Ablauf von 2 Minuten keine deutlich sichtbare Trübung mehr erzeugt.

Als Chlorbaryumlösung empfiehlt Wildenstein die nach b. bereitete Halb-Normallösung, von der 1 CC. 0,02 Schwefelsäure entspricht.

Das Verfahren ist folgendes:

Nachdem man die Lösung des zu prüfenden schwefelsauren Salzes (von dem man 3 bis 4 Grm. verwendet) vorbereitet hat, füllt man *A* mit

Fig. 87.



recht warmem Wasser, öffnet den Quetschhahn mittelst seiner Schraube oder mit Hülfe eines eingeklemmten Glasstäbchens und wartet, bis sich der Heber *B* mit Wasser ganz gefüllt hat. Läuft das Wasser in der Röhre *ce* herunter, ohne diese ganz zu füllen, so braucht man nur den Quetschhahn einige Mal nach einander zu schliessen und zu öffnen, um diesem Uebelstande zu begegnen. (Ein Saugen an *e* oder ein Füllen des Hebers mit der Spritzflasche von *e* aus führt zu unvermeidlicher Verletzung des Filters und ist somit unzulässig.) Man schliesst jetzt den Quetschhahn, giesst das warme Wasser aus, ersetzt es durch etwa 400 CC. siedendes, fügt die bereit stehende Lösung des schwefel-

sauren Salzes zu, sowie eine geringe Menge Salzsäure, wenn hiervon noch erforderlich, und lässt nun Chlorbaryumlösung zufliessen, anfangs in grösseren Portionen, zuletzt je $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ CC. Vor jedem erneuerten Zusatze von Chlorbaryum öffnet man den Quetschhahn und lässt in ein Bechergläschen etwas mehr eintröpfeln, als dem vorher ermittelten und auf dem Becherglase durch einen Diamantstrich bezeichneten Inhalte des Hebers entspricht, schliesst den Quetschhahn und giesst dieses Filtrat wieder ohne Verlust in *A*. (Da das Bechergläschen immer wieder zu demselben Zwecke dient, ist ein Nachspülen desselben mit Wasser nicht nothwendig.) Man lässt jetzt ein Proberöhrchen zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ voll laufen, fügt zu dem klaren Filtrate 2 Tropfen Chlorbaryumlösung aus der Bürette und schüttelt um. So lange sich noch ein Niederschlag oder eine Trübung zeigt, fügt man die Probe wieder zur Hauptmasse. Zeigt die letzte Probe nach Verlauf von genau zwei Minuten keine deutlich sichtbare Trübung, so ist der Versuch beendigt. Die zur letzten Prüfung verwandten Tropfen Chlorbaryumlösung kommen natürlich bei der Berechnung nicht in Betracht. Der kleine Fehler der dadurch entstehen muss, dass die im Heber befindliche geringe Menge Flüssigkeit bei je erneutem Zusatz von Chlorbaryum sich ausser Wirkung befindet, ist auf das Resultat nicht von merklichem Einfluss, da die Verschiedenartigkeit der Flüssigkeiten in und ausser dem Heber zuletzt nur eine höchst geringe ist. Während der Arbeit darf beim Umrühren das Filtrum nicht verletzt werden. — Sollte man den Punkt aus Versehen überschritten haben, so bringe man 1 CC. von der Chlorbaryumlösung gleichwerthiger verdünnter Schwefelsäure in *A* und suche den Endpunkt von Neuem zu treffen. Von den verbrauchten CC. Chlorbaryumlösung ist dann 1 CC. abzuziehen.

Die von Wildenstein mitgetheilten Beleganalysen sind von für technische Zwecke genügender Genauigkeit. Auch in meinem Laboratorium angestellte Versuche waren recht befriedigend.

f. Die auf Ausfällung der Schwefelsäure durch titrirte Bleilösung beruhenden Methoden von Levol*), Pappenheim**), Schwarz***) u. s. w. sind — weil Anwesenheit von Chlormetallen oder von Salzsäure und ebenso die Gegenwart neutraler Ammonsalze störend einwirken — nur von beschränkter Anwendbarkeit; ich begnüge mich daher damit, auf die betreffenden Quellen verwiesen zu haben.

*) Bulletin de la société d'Encourag., Avril 1853. — Journ. f. prakt. Chem. 60. 384. **) Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl., S. 411; auch meine Anl. zur quant. Anal., 4. Aufl., S. 285. ***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 392.

II. Trennung der Schwefelsäure von den Basen.

a. *Von denen, mit welchen sie in Wasser oder Salzsäure lösliche Verbindungen bildet.*

Man fällt die Schwefelsäure nach I. aus von Salpetersäure freier Lösung durch Chlorbaryum (oder essigsauren Baryt) und bestimmt im Filtrat, welches neben den Chlorverbindungen der mit der Schwefelsäure verbunden gewesenen Basen überschüssiges Chlorbaryum enthält, die fraglichen Basen nach den Methoden, die im fünften Abschnitte als zur Trennung derselben von Baryt dienend angeführt sind. Man versäume nicht, die bei der Reinigung des geglühten schwefelsauren Baryts durch Behandlung mit Salzsäure und Abdampfen erhaltene, von der kleinen dabei ausgeschiedenen Menge schwefelsauren Baryts getrennte Flüssigkeit der die Basen enthaltenden Lösung zuzufügen. — Bliebe der schwefelsaure Baryt auch nach der Behandlung mit Salzsäure noch nicht frei von anderen Basen zurück, so lässt sich die Lösung des letzten Restes zurückgehaltener Basen in der Regel dadurch bewirken, dass man den schwefelsauren Baryt in Schwefelsäurehydrat unter Erhitzen löst, die Lösung vorsichtig in kaltes Wasser giesst und den ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Der Rest der Basis findet sich dann in der schwefelsauren Lösung.

b. *Von denen, mit welchen sie in Wasser oder Salzsäure unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen bildet.*

α. Von Baryt, Strontian und Kalk. Man schmelzt die höchst fein gepulverte Verbindung im Platintiegel mit 4 bis 5 Thln. kohlensauren Natronkalis, übergiesst den Tiegel sammt seinem Inhalte in einem Becherglase oder einer Platin- oder Porzellanschale mit Wasser, erhitzt bis zur vollständigen Auflösung der schwefelsauren und kohlensauren Alkalien, filtrirt noch heiss von den ungelöst bleibenden kohlensauren alkalischen Erden ab, wäscht diese mit Wasser, dem man ein wenig Ammon und kohlensaures Ammon zugesetzt hat, vollkommen aus und bestimmt sie nach §. 101 bis 103. Sind sie gut ausgewaschen worden, so ist ein directes Glühen und Wägen der Niederschläge vollkommen zulässig. Im Filtrate fällt man die Schwefelsäure nach I. — Schwefelsaurer Kalk und schwefelsaurer Strontian können im fein gepulverten Zustande auch durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, weniger gut von kohlensaurem Natron, vollständig zerlegt werden; bei schwefelsaurem Baryt gelingt dies zwar auch, aber weit schwieriger und nur, wenn man nach Abgiessen der Flüssigkeit den Niederschlag wiederholt mit überschüssiger Lösung von kohlensaurem Alkali kocht (H. Rose*).

*) Journ. f. prakt. Chem. 64. 382 u. 65. 316.

β. Von Bleioxyd. Die einfachste Methode, schwefelsaures Bleioxyd zu zerlegen, besteht darin, dass man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron oder Kali digerirt. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag aus und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure nach I., den Niederschlag löst man (da er alkalihaltig ist) in Salpetersäure oder Essigsäure und bestimmt das Blei nach einer der in §. 162 angegebenen Methoden.

Hat man Bleioxyd, Strontian und Kalk gleichzeitig von Schwefelsäure zu trennen, so braucht man an der angegebenen Methode nichts zu ändern, ist aber auch Baryt zugegen, und ist man somit genöthigt, das Gemenge mit kohlensauren Alkalien zu glühen (was am sichersten im Porzellantiegel geschieht) oder mit überschüssiger und erneuerter Lösung derselben zu kochen, so enthält das alkalische Filtrat stets etwas Blei, welches durch Einleiten kohlensauren Gases zu fällen ist, ehe man abfiltrirt.

γ. Von Quecksilberoxydul. Das schwefelsaure Quecksilberoxydul löst man am einfachsten durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali oder Brom und behandelt die Lösung dann nach a. — Zersetzt man das schwefelsaure Quecksilberoxydul durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, so erhält man im Rückstande die Zersetzungsproducte des anfangs ausgeschiedenen kohlensauren Quecksilberoxyduls, nämlich metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd, von welchem letzteren kleine Antheile in das Filtrat übergehen.

III. Bestimmung freier Schwefelsäure neben schwefelsauren Salzen.

Man kommt zuweilen in die Lage, freie Schwefelsäure neben schwefelsauren Salzen bestimmen zu sollen, z. B. im Essig, Wein etc. In dem Falle kann man häufig durch indirecte Methoden den Zweck erreichen, indem man einerseits die Menge der Basen, andererseits die Menge der Säuren bestimmt, — zuweilen auch dadurch, dass man sowohl die Gesammtmenge der Schwefelsäure als die freie, letztere acidimetrisch nach §. 215, bestimmt. — Von directen Methoden liefert nach A. Girard*) nur folgende brauchbare Resultate. Man verdampft die zu untersuchende Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und bestimmt in jenem die gebundene, in der Alkohollösung aber, nachdem man sie mit Wasser vermischt und den Alkohol verdampft hat, die freie Schwefelsäure. Die Angabe, dass sich der Zweck auch durch kohlensauren Baryt (welcher nur die freie Schwefelsäure niederschlagen soll) erreichen lasse, beruht auf einem

*) Compt. rend. 58. 515. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 219.

Irrthume, denn schwefelsaure Alkalien werden in wässeriger Lösung durch kohlensauren Baryt schon bei gewöhnlicher Temperatur partiell zersetzt.

Anhang zur zweiten Abtheilung.

§. 133.

Kieselfluorwasserstoffsäure.

Hat man Kieselfluorwasserstoffsäure in Lösung, so setzt man Chlorkaliumlösung in zur Fällung genügender Menge, dann ein der vorhandenen Flüssigkeit gleiches Volumen starken Alkohols zu, filtrirt den entstandenen Niederschlag von Kieselfluorkalium auf einem gewogenen Filter ab und wäscht ihn mit einer Mischung von Weingeist und Wasser zu gleichen Raumtheilen aus. Nach dem Trocknen bei 100^0 C. wird der Niederschlag gewogen. Die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit versetzt man mit Salzsäure, verdampft sie zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, Kieselsäure, so ist dies ein Zeichen, dass in der untersuchten Säure ein Ueberschuss von Kieselsäure enthalten war. Die Menge derselben ergibt sich aus dem Gewicht der abgeschiedenen Kieselsäure. — Das bei 100^0 getrocknete Kieselfluorkalium hat die Formel $KFl, SiFl_2$, seine Eigenschaften siehe S. 147. — Anstatt dasselbe zu wägen, kann man seine Menge auch nach der §. 97. 5. beschriebenen maassanalytischen Methode bestimmen. — Die Analyse der Kieselfluormetalle bewerkstelligt man am besten, indem man sie mit concentrirter Schwefelsäure in Platingefässen erhitzt. Fluorsilicium und Fluorwasserstoff verflüchtigen sich, die Basen bleiben als schwefelsaure Salze zurück und können — nach Verflüchtigung des Schwefelsäureüberschusses — häufig als solche gewogen werden. — Enthalten Kieselfluormetalle Wasser, so lässt sich dies durch blosses Glühen nicht bestimmen, weil mit dem Wasser Kieselfluor entweicht. Nach H. Rose mengt man sie mit 6 Thln. frisch geglühten Bleioxyds aufs Innigste, überdeckt das in einem Retörtchen befindliche Gemenge mit einer Schicht reinen Bleioxyds, wägt das Retörtchen, erhitzt es vorsichtig, bis zum Zuzammenschmelzen des Inhaltes, entfernt den zuletzt noch im Gefässe befindlichen Wasserdampf durch Aussaugen und wägt das Retörtchen nach dem Erkalten wieder. Die Gewichtsabnahme drückt das entwichene Wasser aus. Man versäume nicht, die Tropfen desselben mit Lackmuspapier zu prüfen. Das Resultat ist nur dann genau, wenn sie nicht sauer reagiren.

Nach F. Stolba*) lässt sich — wenigstens bei in Wasser löslichen Verbindungen — der Zweck auch dadurch erreichen, dass man doppelt so viel Magnesia, als die abzuwägende Menge des Kieselfluormetalls zur Zersetzung verlangt, in einem Platintiegel aufs Heftigste glüht, den Tiegel nach dem Erkalten wägt und Wasser zumischt, bis ein dicker Brei entstanden ist. Man bringt nun die abgewogene Kieselfluorverbindung in den Tiegel, fügt, sofern die vorhandene Wassermenge zur Auflösung der Verbindung nicht ausreicht, noch welches hinzu, mischt mit einem sauber abzustreichenden Platindraht, trocknet und glüht. Die Gewichtszunahme ist, sofern kein Oxyd vorhanden war, welches Sauerstoff aufnehmen konnte, gleich dem wasserfreien Kieselfluormetall.

Dritte Abtheilung der ersten Gruppe der Säuren.

Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure.

§. 134.

Phosphorsäure.

I. Bestimmung.

Die dreibasische Phosphorsäure lässt sich in sehr mannigfacher Weise bestimmen. Die Formen, in denen es geschehen kann, sind bereits §. 93. 4. aufgezählt. Von der grossen Zahl derselben hebe ich hier die pyrophosphorsaure Magnesia und das phosphorsaure Uranoxyd hervor, weil sie einestheils sehr empfehlenswerth, anderentheils in fast allen Fällen anwendbar sind. Der Bestimmung als pyro-phosphorsaure Magnesia geht häufig eine anderweitige Fällung — namentlich die als phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon, zuweilen auch als phosphorsaures Zinnoxyd oder phosphorsaures Quecksilberoxydul — voraus. Die übrigen Formen, in welche man die Phosphorsäure zum Behufe ihrer Bestimmung bringen kann, liefern zum Theil auch gute Resultate, haben aber grösserentheils eine beschränktere Anwendbarkeit. — Von den in Vorschlag gekommenen maassanalytischen Bestimmungsweisen sind die, welche auf der Anwendung einer titrirten Uranoxydlösung beruhen, die besten.

Von der Meta- und Pyrophosphorsäure soll hier nur erwähnt werden, dass sich dieselben nach den sogleich anzuführenden Methoden nicht bestimmen lassen. Man führt sie, zum Behuf ihrer Bestimmung, am besten in dreibasische Phosphorsäure über. Es geschieht dies *α. auf*

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 93.

trockenem Wege, indem man die Substanz mit 4 bis 6 Thln. kohlensauren Natronkalis andauernd schmelzt. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar bei den Alkalien und denjenigen meta- oder pyrophosphorsauren Metalloxyden, welche durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien vollständig zerlegt werden; demnach gelingt sie z. B. nicht bei den Verbindungen mit alkalischen Erden, ausgenommen bei dem Magnesiasalze. *β. Auf nassem Wege.* Man behandelt das Salz längere Zeit mit einer starken Säure, am besten mit concentrirter Schwefelsäure, in der Wärme (Weber, Pogg. Annal. 73, 137). Ich bemerke hierzu, dass man sich auf dem letzteren Wege dem Ziele bei allen denjenigen Salzen nur nähern kann, deren Basen mit der zugesetzten Säure lösliche Verbindungen bilden, weil hierbei niemals alle Meta- oder Pyrophosphorsäure in Freiheit gesetzt wird, — während man es ohne Mühe zu erreichen im Stande ist bei Zusatz von Säuren, welche mit den vorhandenen Basen unlösliche Verbindungen bilden. In Betreff des Umstandes, in wie weit man sich im ersteren Falle dem Ziele nähern kann, habe ich gefunden, dass die Ueberführung um so vollständiger ist, je grösser das Quantum der zugesetzten freien Säure (doch verbieten andere Rücksichten, hierin zu weit zu gehen), dass zweitens nothwendig längere Zeit gekocht werden muss (vergl. Belege Nr. 32).

Ehe ich zu den einzelnen Bestimmungsweisen übergehe, bemerke ich weiter, dass die Angabe von Bunce*), Phosphorsäure verflüchtige sich, wenn man ein phosphorsaures Salz mit Salzsäure oder Salpetersäure zur Trockne verdampfe und den Rückstand ein wenig erhitze, völlig irrig ist (vergl. meine Abhandlung über diesen Gegenstand in den Annal. der Chem. und Pharm. 86, 216). Dagegen ist wohl zu beachten, dass unter diesen Umständen die dreibasische Phosphorsäure zwar nicht bei 100° C., wohl aber schon unter 150° C. in Pyrophosphorsäure übergeht; so erhält man z. B. beim Verdampfen von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron mit überschüssiger Salzsäure und Trocknen des Rückstandes bei 150° C. $NaCl + PO_5, NaO, HO$.

a. *Bestimmung als phosphorsaures Bleioxyd.*

Man verfährt genau wie bei Arsensäure, §. 127. 1. a., das heisst, man dampft mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd ab und glüht. Diese Methode setzt voraus, dass die Phosphorsäure allein in wässeriger oder salpetersaurer Lösung ist; sie bietet den Vortheil, dass sie richtige Resultate liefert, gleichgültig ob die vorhandene Phosphorsäure ein-, zwei- oder dreibasisch ist.

b. *Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.*

α. Directe (anwendbar und empfehlenswerth in allen Fällen, in denen die Phosphorsäure sicher im dreibasischen Zustande und entweder

*) Sillim. Journ. May 1851. 405.

frei oder an ein Alkali gebunden ist). Man versetzt die neutrale oder nur mässig ammoniakalische Lösung mit etwas Chlorammonium, dann mit einer vorräthig gehaltenen Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon (§. 62. 6.) oder besser noch von Chlormagnesium, Salmiak und Ammon *) in genügender, aber nicht gar zu überschüssiger Menge. Da man den Gehalt an Phosphorsäure in der Regel einigermaassen beurtheilen kann und den Wirkungswerth der Magnesiamixtur kennt (10 CC. fällen 0,24 Grm. PO_5), so gelingt es leicht, diese Anforderung zu erfüllen. Der Niederschlag scheidet sich unter diesen Umständen, weil er sich etwas allmählich bildet, deutlich krystallinisch aus. Nach einiger Zeit fügt man zu der Flüssigkeit nach und nach Ammonflüssigkeit, so dass deren Menge etwa $^1/_4$ des Ganzen beträgt. Man lässt nun 12 Stunden ohne Erwärmen in wohl bedecktem Glase stehen, filtrirt, überzeugt sich durch Zusatz von etwas Magnesiamixtur und von Ammon zum Filtrate von der vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure, wäscht den krystallinischen Niederschlag mit einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammonflüssigkeit aus, bis das Waschwasser, nach Zusatz von Salpetersäure, durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, und verfährt alsdann genau nach §. 104. 2. — Da die phosphorsaure Ammon-Magnesia im ammoniakalischen Waschwasser nicht absolut unlöslich ist, so empfiehlt es sich, ein Saugfilter anzuwenden, weil man dann das vollständige Auswaschen mit einer verhältnissmässig geringen Menge Waschwasser erreichen kann. — Die Resultate fallen genau aus (Vers. Nr. 80, ferner Kissel's Versuche**). — Hält man aus irgend einem Grunde den Niederschlag nicht für rein, so ist es geboten, den Niederschlag zum Behufe weiterer Reinigung in Salzsäure zu lösen und nochmals durch Ammon zu fällen; man vergesse alsdann nicht, der Flüssigkeit auch noch etwas Magnesiamixtur zuzufügen. Im Uebrigen verfährt man auch bei einer solchen zweiten Fällung so wie oben angegeben. — Unterlässt man den Zusatz von Magnesiamixtur, so erhält

*) Diese Mischung verdient den Vorzug, weil sie mit grösserer Sicherheit als die schwefelsaure Lösung (bei deren nicht ganz correcter Verwendung man öfters einen von basisch schwefelsaurer Magnesia nicht ganz freien Niederschlag erhält) genaue Resultate liefert. Man bereitet sie also: 83 Grm. krystallisirte schwefelsaure Magnesia löst man in siedendem Wasser, fügt 5 CC. Salzsäure, dann die wässerige Lösung von 82 Grm. krystallisirtem Chlorbaryum zu, kocht, decantirt, filtrirt und überzeugt sich zunächst, dass verdünnte Schwefelsäure im Filtrate keinen Niederschlag mehr gibt. Wäre dies doch der Fall, was nur der Fall sein kann, wenn die Salze nicht ihren richtigen Wassergehalt hatten, so ist noch etwas schwefelsaure Magnesia zuzusetzen, so dass die Lösung ganz barytfrei wird. Man concentrirt jetzt das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat, lässt erkalten, bringt in einen Literkolben, fügt 165 Grm. reines Chlorammonium, 260 CC. Ammoniak und endlich Wasser hinzu bis zur Marke. — Nachdem die Mischung einige Tage gestanden hat, wird sie erforderlichen Falles filtrirt und ist dann zum Gebrauche fertig. Dieselbe hat denselben Magnesiagehalt wie die nach §. 62. 6. bereitete Magnesiamixtur. — 10 CC. derselben fällen 0,24 Grm. wasserfreie Phosphorsäure.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 170.

man merkliche Verluste, weil alsdann etwas phosphorsaure Ammon-Magnesia in der salmiakhaltigen und von Magnesiasalz freien Flüssigkeit gelöst bleibt. Vergl. Kissel's Versuche a. a. O. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 74. — Enthält die Lösung Pyrophosphorsäure, so fällt der Niederschlag flockig aus und löst sich erheblich in ammonhaltigem Wasser (Weber).

β. Indirecte, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon, nach Sonnenschein*) (anwendbar in allen Fällen, in welchen die Phosphorsäure in dreibasischem Zustande zugegen ist, auch bei Gegenwart von alkalischen Erden, Thonerde, Eisenoxyd etc., aber bei Abwesenheit von Weinsteinsäure und ähnlich wirkenden organischen Substanzen. Salzsäure darf in irgend grösserer Menge nicht zugegen sein, auch grössere Mengen von Salmiak, überhaupt von Chlormetallen wie auch von gewissen Ammonsalzen, namentlich von oxalsaurem und citronensaurem Ammon (König**), sind zu vermeiden, während die Anwesenheit von salpetersaurem Ammon die Ausfällung begünstigt und die nachtheilige Wirkung sehr grosser Mengen von salpetersauren oder schwefelsauren Salzen aufhebt (E. Richters***). Zum Fällen verwende man die nach §. 52 der qualitativen Analyse (13. Auflage) bereitete und vorräthig gehaltene Lösung von molybdänsaurem Ammon in überschüssiger Salpetersäure, welche 5 Proc. Molybdänsäure enthält. Die auf Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit sei concentrirt; sie kann freie Salpetersäure, auch freie Schwefelsäure enthalten. Man versetzt die in einem Becherglase enthaltene Lösung mit einer grösseren Menge der Molybdänflüssigkeit, so dass auf 1 Thl. Phosphorsäure etwa 40 Thle. Molybdänsäure kommen. Für je 0,1 Grm. Phosphorsäure sind somit 80 CC. der Molybdänsäurelösung zu verwenden. Man rührt um, ohne die Wände zu reiben, und lässt bedeckt 12 Stunden lang an einem etwa 40° C. warmen Orte stehen. Man nimmt alsdann mit der Pipette eine Probe der über dem gelben Niederschlage stehenden klaren Lösung heraus, versetzt sie mit dem gleichen Volum Molybdänflüssigkeit und lässt sie längere Zeit bei 40° C. stehen. Bildet sich kein Niederschlag mehr, so ist dies ein sicheres Zeichen, dass die Phosphorsäure ausgefällt war; entsteht dagegen in der Probe nochmals eine Fällung, so fügt man die Probe zum Ganzen, setzt eine weitere Menge Molybdänlösung zu, lässt wiederum 12 Stunden stehen und prüft nun nach angegebener Art aufs Neue. Nach vollständiger Ausfällung giesst man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter ab und wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Decantiren und Abgiessen der Flüssigkeit durch das Filterchen aus. Zum Auswaschen bedient man sich einer Flüssigkeit, welche aus 100 Thln. Molybdänlösung, 20 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht und

*) Journ. f. prakt. Chem. 53. 343. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 305. ***) Daselbst. 10. 469.

80 Thln. Wasser besteht *). Das Auswaschen muss vollständig sein und somit das zuletzt ablaufende Waschwasser mit überschüssigem Ammoniak eine klare Flüssigkeit geben, auch wenn in der Lösung Kalk, Eisenoxyd etc. vorhanden war. — Man löst nun den gelben ausgewaschenen Niederschlag in einer möglichst geringen Menge wässerigen Ammoniaks auf, giesst die Flüssigkeit durch das Filterchen, wobei auch die dort befindlichen Antheile des Niederschlags sich lösen, wäscht das Filterchen mit einer Mischung von 1 Thl. Ammoniak und 3 Thln. Wasser aus, fügt zu dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat vorsichtig und tropfenweise Salzsäure, bis der wieder entstehende gelbe Niederschlag sich nicht mehr sofort, sondern schon mit einer gewissen Langsamkeit löst und fällt schliesslich mit Magnesiamischung (vergl. *α.*). Lässt das Ammoniak eine geringe Menge des Niederschlages ungelöst, so erfordert es die Vorsicht, dass man den Rückstand mit Salpetersäure behandelt und das Filtrat mit Molybdänsäurelösung prüft, um einen etwaigen kleinen, in dem Niederschlage enthaltenen Rest Phosphorsäure nicht zu verlieren. Resultate genau **).

Da diese Methode eine so grosse Menge von Molybdänsäure erfordert, so wendet man sie in der Regel nur da an, wo die Methoden b. *α.* und c. nicht anwendbar sind, und wählt die Menge der Substanz so, dass die darin enthaltene Phosphorsäure nicht über 0,1—0,3 Grm. beträgt. Arsensäure und Kieselsäure ***) sind, wenn sie anwesend sein sollten, erst abzuscheiden. — Von allen Methoden der Phosphorsäurebestimmung, welche bei Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde zulässig sind, halte ich die besprochene für die beste, namentlich wenn es sich um Bestimmung kleinerer Mengen von Phosphorsäure neben grösseren Mengen jener Basen handelt.

γ. Indirecte, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Quecksilberoxydul nach H. Rose †) (anwendbar zur Trennung der Phosphorsäure [auch der Pyro- und Meta-Phosphorsäure] von allen Basen, ausgenommen Thonerde, vergl. auch 135. k.). Man löst die phosphor-

*) Nach E. Richters (Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 471) kann man sich zum Auswaschen auch einer schwach mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Ammon bedienen, welche in 100 CC. 15 Grm. des Salzes enthält, und der man zweckmässig einige Procent der Molybdänsäurelösung zufügt.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 446. und 6. 403.

***) Die Kieselsäure kann durch saure Lösungen von molybdänsaurem Ammon, namentlich bei Anwesenheit von viel Salmiak auch gelb gefällt werden (W. Knop, Chem. Centralblatt 1857. 691). Herr Grundmann, der in meinem Laboratorium die Knop'schen Versuche wiederholte, erhielt dieselben Resultate. Der Niederschlag löst sich in Ammon. Lässt man diese Lösung längere Zeit, nach Zusatz von etwas Salmiak, stehen, so scheidet sich die Kieselsäure aus, so dass man aus dem Filtrate die Phosphorsäure dann mit Magnesiamischung ausfällen kann; doch ist es jedenfalls besser, die Kieselsäure erst abzuscheiden.

†) Pogg. Annal. 76. 218.

saure Verbindung in einer weder zu geringen noch zu grossen Menge von Salpetersäure. Zu der in einer nicht zu kleinen Porzellanschale befindlichen Lösung setzt man reines metallisches Quecksilber, und zwar so viel, dass stets ein Theil desselben, wenn auch nur ein geringer, von der freien Säure ungelöst bleibt. Man verdampft nun im Wasserbade zur Trockne. Riecht die Masse in der Wärme noch nach Salpetersäure, so befeuchtet man sie mit wenig Wasser, erhitzt wieder im Wasserbade, und wiederholt dies, bis der Rückstand zuletzt nicht mehr nach Salpetersäure riecht. — Man setzt jetzt heisses Wasser zu, filtrirt durch ein kleines Filter und wäscht aus, bis das Waschwasser auf Platin keinen fixen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter, welches ausser phosphorsaurem auch basisch salpetersaures Quecksilberoxydul und freies Quecksilber enthält, trocknet man ganz vollständig, mengt seinen Inhalt im Platintiegel mit überschüssigem kohlensaurem Natron, ballt das Filter zu einer Kugel, bringt es in eine Vertiefung des Gemenges und überdeckt das Ganze mit einer Schicht von kohlensaurem Natron. — Der Tiegel wird jetzt unter einem gut ziehenden Dunstabzuge etwa eine halbe Stunde lang mässig erhitzt, so dass er nicht zum Glühen kommt. Bei dieser Hitze verflüchtigen sich die Zersetzungsproducte des salpetersauren Quecksilberoxyduls und das metallische Quecksilber. Man erhitzt nunmehr über der Lampe zur hellen Rothgluth und behandelt die Schmelze mit heissem Wasser. Sie löst sich — sofern kein Eisenoxyd zugegen war und sich in Folge zu raschen Erhitzens kein salpetersaures Natron und durch dessen Einwirkung auf den Platintiegel kein Platinoxyd gebildet hat — klar auf. Man übersättigt die klare (nöthigenfalls filtrirte) Lösung mit Salzsäure, fügt Ammon und Magnesiamischung zu und verfährt überhaupt nach α *).

δ. *Indirecte*, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Zinnoxyd.

aa. Nach W. Reissig **). Man löst die Substanz, deren Phosphorsäuregehalt bestimmt werden soll, und welche Chlormetalle nicht enthalten darf, in concentrirter Salpetersäure auf, fügt wenigstens die achtfache Menge der vorhandenen Phosphorsäure möglichst reines Zinn in Form von Stanniol oder in kleinen Körnchen hinzu und er-

*) Bei Anwesenheit einer grösseren Menge von Eisenoxyd bleibt leicht etwas Phosphorsäure bei diesem (vergl. §. 135. g. α). — Die bei Anwesenheit von Thonerde anzuwendende Modification des gewöhnlichen Rose'schen Verfahrens wird in §. 135. k. γ besprochen werden.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 98. 339. Die Methode ist eine zweckmässige Abänderung des Reynoso'schen Verfahrens (Journ. f. prakt. Chem. 54. 261.), welches — im Principe fehlerfrei — doch in der Ausführung Schwierigkeiten bietet, die namentlich darin begründet sind, dass kleine Verunreinigungen des Zinnes schon einen beträchtlichen Fehler liefern, da man mindestens die achtfache Menge der vorhandenen Phosphorsäure verwenden muss. Diese Bemerkungen Reissig's stimmen mit meinen Erfahrungen vollkommen überein.

wärmt 5 bis 6 Stunden lang, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Bei Anwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd gehen auch Antheile dieser Basen in den Niederschlag ein (Girard). Man wäscht durch mit Filtration verbundene Decantation aus, spült den Niederschlag in eine Platinschale und digerirt ihn mit einer kleinen Menge sehr concentrirter Kalilauge. Man erhält metazinnsaures und phosphorsaures Kali, welche sich auf Zusatz von heissem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit lösen und zwar besonders leicht, wenn man nicht zu viel Kalihydrat genommen hatte. In gleicher Weise löst man etwa auf dem Filter gebliebene Spuren des Niederschlages. Die gesammte alkalische Flüssigkeit sättigt man in einem gewogenen, 1000 Grm. Wasser gut fassenden Kolben, nachdem man sie mit Wasser bis zu etwa 900 Grm. verdünnt hat, mit Schwefelwasserstoff, fügt auch etwas Fünffach-Schwefelammonium, dann Essigsäure zu, bis das Zinnsulfid gefällt und die Flüssigkeit schwach sauer ist. Man stellt jetzt den Kolben wieder auf die Wage, fügt Wasser zu, bis der Inhalt 1000 Grm. (oder eine andere runde Zahl von Grammen) wiegt, schüttelt, lässt 12 bis 16 Stunden absitzen, filtrirt die überstehende klare Flüssigkeit in eine Porzellanschale und wägt alsdann den Kolben zurück, in welchem sich der Rest der Flüssigkeit sammt dem Schwefelzinn befindet. Man erfährt so die Menge der abfiltrirten, zur Phosphorsäurebestimmung zu verwendenden Flüssigkeit. Ein wie grosser Theil der gesammten Flüssigkeit derselbe ist, ergibt sich aus der Ueberlegung, dass die Gesammtflüssigkeit = 1000 Grm. ist, weniger dem Gewichte des Zinnsulfids, welches man mit genügender Genauigkeit aus der Menge des ursprünglich angewandten Zinnes berechnen oder auch direct bestimmen kann.

Den abfiltrirten Theil sammt dem beim Auswaschen des Filters erhaltenen Waschwasser verdampft man bis auf einen kleinen Rest und bestimmt darin die Phosphorsäure nach b. α. Der oben angegebene Weg, die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit von dem Schwefelzinn zu trennen, muss gewählt werden, weil beim Abfiltriren und Auswaschen des Schwefelzinns eine kleine Menge Zinn gelöst wird, man mag reines oder Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser nehmen. — Resultate genau.

bb. Nach Girard*). Um die auf ursprünglicher Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Zinnoxyd beruhende Methode auch bei Anwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd anwendbar zu machen, behandelt Girard den wie in aa. gewonnenen, aus Metazinnsäurehydrat, phosphorsaurem Zinnoxyd sammt etwas phosphorsaurem Eisen- und Aluminiumoxyd bestehenden Niederschlag, nach durch Decantation begonnenem und auf dem Filter vollendetem Auswaschen, entweder erst mit etwas Königswasser in der Wärme, dann mit Ammon und Schwefelammonium, oder aber gleich mit Schwefelammonium im Ueberschusse. Letzteres Verfah-

*) Compt. rend. 54. 468. — Zeitschr. f. analyt. Chem. I. 366.

ren ist nach O. Bäber *) vorzuziehen, weil sonst etwas Phosphorsäure im Niederschlag bleibt. — Den nach etwa zweistündigem Digeriren ungelöst bleibenden, aus Eisensulfür und Thonerdehydrat bestehenden Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ihn erst mit warmem Schwefelammonium, dann mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, löst ihn in Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit der von dem Zinnniederschlage anfangs abfiltrirten, die Hauptmenge der Basen enthaltenden Flüssigkeit, — aus dem schwefelammoniumhaltigen Filtrate aber, welches Zinnsulfid und phosphorsaures Ammon enthält, fällt man ohne Weiteres die Phosphorsäure durch Magnesiamischung. — Ich bemerke, dass Girard 4 bis 5 Thle. Zinn auf 1 Thl. Phosphorsäure für eine zum Ausfällen der letzteren genügende Menge hält. Die Resultate, welche seine Beleganalysen geliefert haben, sind ganz befriedigend. Nach Janovsky **) reicht jedoch diese Menge nicht aus und man muss mindestens die sechsfache Menge verwenden. Enthält das Zinn Arsen, so erhält man bei directer Fällung der Lösung mit Magnesiamixtur neben phosphorsaurer Ammon-Magnesia auch etwas arsensaure Ammon-Magnesia und folgeweise ein zu hohes Resultat. — In solchem Falle ist somit die Behandlung der Schwefelammonium-Lösung nach aa. vorzuziehen.

ε. *Indirecte*, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Wismuthoxyd.

Diese von Chancel ***) aufgestellte, von Birnbaum und Chojnaki †) modificirte Methode ist nicht anwendbar bei Gegenwart von Schwefelsäure und Salzsäure und bietet ausserdem weder im Hinblick auf rasche Ausführung noch auf Genauigkeit Vortheile, so dass ich mich damit begnüge, die vielbesprochene Methode hier nur anzuführen ††).

c. *Bestimmung als phosphorsaures Uranoxyd.*

Nach Leconte, A. Arendt und W. Knop †††) (sehr gut anwendbar bei Anwesenheit von Alkalien und alkalischen Erden, nicht bei Anwesenheit von Thonerde in irgend grösserer Menge, und nur mit erschwerenden Modificationen §) bei Anwesenheit von Eisenoxyd).

*) Zeitschr. f. die gesammten Naturwissensch. 1864. 293. Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 120. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 157. ***) Compt. rend. 50. 416, — Chem. Centralbl. 1860. 272, — Compt. rend. 51. 882, — Chem. Centralbl. 1861. 221. †) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 203. ††) Vergl. Holzberger (Archiv der Pharm. [2] 116. 37, — Bäber, Zeitschr. f. die ges. Naturwiss. 1864. 293, — Girard (Compt. rend. 54. 468), — Fresenius, Neubauer und Luck, Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 135, — Adriaansz, daselbst 10. 473.

†††) Die Methode, die Phosphorsäure aus essigsauren Lösungen mittelst eines Uransalzes zu fällen, ist zuerst von Leconte angegeben worden (Jahresber. von Liebig und Kopp für 1853. 642), später haben A. Arendt und W. Knop die Methode einer ausführlichen und sorgfältigen Untersuchung unterworfen (Chem. Centralblatt 1856. 769. 803 und 1857. 177). §) Chem. Centralbl. 1857. 182.

Man stellt sich wo möglich eine essigsaure Lösung des Salzes dar; hat man aber eine salzsaure oder salpetersaure, so entfernt man den grösseren Theil der freien Säure durch Abdampfen, setzt Ammon zu, bis rothes Lackmuspapier stark gebläut wird und löst dann den entstandenen Niederschlag wieder in Essigsäure. Waren Mineralsäuren zugegen, so ist ein weiterer Zusatz von essigsaurem Ammon nothwendig, zweckmässig ist ein solcher stets. Jetzt versetzt man mit essigsaurer Uranoxydlösung in zur Ausfällung genügender Menge und erhitzt zum Kochen, wodurch die Phosphorsäure als blass grünlichgelbes phosphorsaures Uranoxydammon ausgeschieden wird.

Das Auswaschen des Niederschlages geschieht durch mit Filtration verbundene Decantation, wobei man nach dem Aufgiessen neuen Wassers immer wieder aufkocht; es wird nach meinen Erfahrungen wesentlich erleichtert, wenn man dem Wasser einige Procente salpetersaures Ammon zufügt. — Der getrocknete Niederschlag wird nach §. 53 geglüht. Es ist räthlich, über dem geglühten Niederschlag wiederholt kleine Mengen von Salpetersäure abzudampfen und dann nochmals zu glühen. Der Rückstand muss eigelb sein. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 93. 4. e. — Sollte man genöthigt sein, den geglühten Rückstand noch einmal aufzulösen, in der Absicht ihn wieder zu fällen, so kann dies nur geschehen, nachdem man denselben mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natronkali geschmolzen und hierdurch die Pyrophosphorsäure in dreibasische verwandelt hat. — Resultate genau, vergl. ausser den von den oben genannten Chemikern mitgetheilten Belegen den Versuch Nro. 81. und Kissel's Versuche*).

d. *Bestimmung als basisch phosphorsaures Eisenoxyd.*

α. Man versetzt die Phosphorsäure enthaltende saure Flüssigkeit mit überschüssiger Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt, fügt erforderlichenfalls so viel Ammon zu, dass die grösste Menge der freien Säure neutralisirt wird, versetzt mit essigsaurem Ammon in genügendem aber nicht zu grossem Ueberschuss und kocht. War die Menge der Eisenchloridlösung genügend, so muss der Niederschlag braunroth sein. Derselbe besteht aus basisch phosphorsaurem und basisch essigsaurem Eisenoxyd und enthält alle Phosphorsäure und alles Eisenoxyd. Man filtrirt kochend ab, wäscht mit siedendem, etwas essigsaures Ammon enthaltendem Wasser aus, trocknet sorgfältig und glüht bei Luftzutritt im Platintiegel (§. 53). Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit starker Salpetersäure, verdampft dieselbe bei gelinder Hitze und glüht zuletzt wieder. Sollte das Gewicht des Rückstandes hierdurch zugenommen haben, was in der Regel nicht der Fall ist, so müsste letztere Operation wiederholt werden, bis das Gewicht sich nicht weiter verändert. —

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 167.

Zieht man von diesem das Eisenoxyd ab, welches in der zugesetzten Lösung enthalten war, so bleibt das Gewicht der Phosphorsäure. [Die Modification dieser schon in den früheren Auflagen enthaltenen, zuerst von Schulze angegebenen Methode, wonach eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt angewendet wird, wodurch man somit die Bestimmung des Eisenoxyds im Rückstande (welche nach §. 113. 3. auszuführen wäre) erspart, ist von A. Müller*) zuerst angegeben worden; auch Way und Ogston**) haben dieselbe bei ihren Aschenanalysen befolgt.]

β. Nach J. Weeren***). Man versetzt die salpetersaure Lösung des phosphorsauren Salzes mit alkalischer oder alkalisch erdiger Base, welche keine andere starke Säure enthalten darf, mit einer zur Bildung basischen Salzes genügenden Menge einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd von bekanntem Gehalt (auf 1 Thl. Phosphorsäure müssen etwa 3 bis 4 Thle. Eisenoxyd vorhanden sein), verdampft damit zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 160° C., bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entweichen, behandelt ihn mit heissem, salpetersaures Ammon enthaltendem Wasser, bis alle salpetersauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden entfernt sind, sammelt den ockergelben Niederschlag auf einem Filter, trocknet, glüht (§. 53), wägt ihn und zieht das zugesetzte Eisenoxyd von dem Gewichte des Niederschlages ab. — Latschinow †) empfiehlt, den Rückstand auf 200° C. zu erhitzen, dann mit Wasser und etlichen Tropfen Salpetersäure zu erwärmen, nun etwas Ammoniak zuzusetzen und dann mit einer heissen Lösung von salpetersaurem Ammon zu behandeln. Die Phosphorsäure wird nach seiner Angabe so vollständiger abgeschieden und der Niederschlag lässt sich leichter abfiltriren.

e. *Bestimmung als basisch phosphorsaure Magnesia* (3 MgO, PO_5), nach Fr. Schulze ††) (hauptsächlich zur Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien vorgeschlagen und geeignet).

Man vermischt die salmiakhaltige Lösung des phosphorsauren Alkalis mit einer gewogenen überschüssigen Menge von reiner Magnesia, verdampft zur Trockne, glüht bis der Salmiak entfernt ist und scheidet die Magnesia, welche noch als Chlormagnesium zugegen ist, mit Quecksilberoxyd ab (§. 104. 3. b.). Den geglühten Rückstand behandelt man mit Wasser, filtrirt die Lösung der Chloralkalimetalle ab, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Das Mehrgewicht der Magnesia bezeichnet die Menge der Phosphorsäure. Resultate befriedigend.

*) Journ. f. prakt. Chem. 47. 341. **) Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England VIII, part I. ***) Journ. f. prakt. Chem. 67. 8. †) Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 213. ††) Journ. f. prakt. Chem. 63. 440.

f. Die Methode von Schlösing *), welche darauf beruht, dass man das phosphorsaure Salz, mit Kieselsäure gemengt, in Kohlenoxydgas glüht und den ausgetriebenen Phosphor von Kupfer oder salpetersaurem Silber aufnehmen lässt, bietet meines Erachtens wenig Vortheile und ich begnüge mich daher damit, die Quellen angeführt zu haben.

g. *Bestimmung der Phosphorsäure durch Maassanalyse.*

Von den verschiedenen maassanalytischen Methoden, welche zur Bestimmung der Phosphorsäure in Vorschlag gekommen sind, ist die der Ausfällung der Phosphorsäure mittelst titrirter Uranlösung die beste. Dieselbe ist schon vor 10 Jahren von Leconte **) empfohlen worden. Neubauer ***) hat die Methode zuerst weiter ausgebildet und ausführlich beschrieben, später ist dieselbe von Pincus †) und zuletzt von Bödeker ††) empfohlen worden.

Das Princip der Methode ist folgendes: essigsaures Uranoxyd fällt aus durch Essigsäure sauren Lösungen phosphorsaures Uranoxyd oder — bei Anwesenheit grösserer Mengen von Ammonsalzen — phosphorsaures Uranoxyd-Ammon. Das Verhältniss zwischen Uranoxyd und Phosphorsäure ist in beiden Verbindungen dasselbe. Phosphorsaures Uranoxyd oder phosphorsaures Uranoxyd-Ammon, frisch gefällt und in Wasser suspendirt, werden durch Blutlaugensalzlösung nicht verändert, essigsaures Uranoxyd aber wird durch dieselbe mit grosser Empfindlichkeit angezeigt, indem sich unlösliches rothbraunes Uranferrocyanid niederschlägt.

Nach Neubauer †††) wendet man folgende Lösungen an:

a. *Eine Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalte*, bereitet durch Auflösen von 10,087 Grm. reinem, nicht verwittertem, zerriebenem und gepresstem krystallisirtem phosphorsaurem Natron in Wasser zu 1 Liter. 50 CC. enthalten 0,1 Grm. PO_5. — Es ist sehr zweckmässig, den richtigen Gehalt der Lösung dadurch zu controliren, dass man 50 CC. in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft, den Rückstand stark glüht und wägt. Er muss 0,1874 betragen.

b. *Eine saure Lösung von essigsaurem Natron*, bereitet durch Auflösen von 100 Grm. essigsaurem Natron in 900 Wasser und Zusatz von verdünnter Essigsäure von 1,04 specif. Gewicht bis zu 1 Liter.

c. *Eine Auflösung von essigsaurem (oder salpetersaurem) Uranoxyd* (§. 63. 3.) in Wasser. Letztere wird auf die Lösung des phosphorsauren Natrons gestellt und in der Art verdünnt, dass 1 CC. 0,005 Grm. PO_5

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 118. und 7. 473. **) Jahresber. von Liebig u. Kopp für 1853. 642. ***) Correspondenzblatt des Vereins für wissenschaftliche Heilkunde 1858. Nr. 34, und ausführlicher: Archiv für wissenschaftliche Heilkunde IV. 228. †) Journ. f. prakt. Chem. 76. 104. ††) Annal. der Chem. u. Pharm. 117. 195. †††) Dessen Anleitung zur Harnanalyse. 4. Aufl. S. 148. 6. Aufl. S. 171.

fällt und anzeigt. Man mache daher die Uranlösung anfangs etwas concentrirter als nöthig, z. B. so, dass sie im Liter 22 Grm. Uranoxyd — entsprechend 32,5 Grm. des in gelben schiefen rhombischen Säulen krystallisirenden Salzes von der Formel $Ur_2 O_3, \overline{A} + 2$ aq. oder 34 Grm. des in topasgelben Quadratoctaëdern krystallisirenden Salzes von der Formel $Ur_2 O_3, \overline{A} + 3$ aq. — enthält, stelle alsdann ihren Wirkungswerth fest und verdünne sie entsprechend.

Zum Feststellen des Wirkungswerthes bringt man 50 CC. der Lösung des phosphorsauren Natrons (a.) in ein Becherglas, setzt 5 CC. der sauren Lösung des essigsauren Natrons (b.) hinzu und erhitzt im Wasserbade auf 90 bis 100° C. Jetzt lässt man von der Uranlösung zufliessen, anfangs eine grössere Menge, zuletzt je $^1/_2$ CC. und prüft nach jedem Zusatz, ob die Ausfällung beendigt ist oder nicht. Man breitet zu dem Zwecke einen oder zwei Tropfen der Mischung auf einer weissen Porzellanfläche etwas aus und bringt darauf in die Mitte des Tropfens, mit Hülfe eines dünnen Glasstäbchens, ein kleines Tröpfchen einer schwach gefärbten, frisch bereiteten Blutlaugensalzlösung, oder einige Stäubchen feingepulverten Blutlaugensalzes. Sobald eine Spur überschüssigen essigsauren Uranoxyds in der Mischung ist, bildet sich im Tropfen ein röthlichbrauner Fleck, der sich, umgeben von der farblosen oder kaum gefärbten Flüssigkeit, mit grosser Schärfe wahrnehmen lässt. Ist die Endreaction eben eingetreten, so erhitzt man einige Minuten im Wasserbade und wiederholt die Prüfung. Tritt auch jetzt die Reaction deutlich ein, so ist der Versuch beendigt. — Wäre die Uranlösung von genau richtiger Stärke gewesen, so hätte man 20 CC. gebrauchen müssen; da sie aber etwas zu concentrirt war, so muss man weniger gebraucht haben. Gesetzt man hätte 18 CC. verwendet, so erhält die Lösung die richtige Stärke, wenn man zu je 18 CC. 2 CC. Wasser setzt. — Ist man bei der ersten Feststellung des Wirkungswerthes noch zu weit vom Ziele gewesen, so verdünne man die Flüssigkeit mit etwas weniger Wasser, als eigentlich erforderlich, stelle den Wirkungswerth nochmals fest und verdünne jetzt erst so, dass die Stärke genau die richtige wird.

Will man nun mittelst der so titrirten Uranlösung die Bestimmung einer unbekannten Phosphorsäuremenge ausführen, so hat man sein Augenmerk vor Allem darauf zu richten, dass man bei der Probe die Bedingungen denen möglichst ähnlich herstellt, welche bei der Bestimmung des Wirkungswerthes obgewaltet haben; namentlich ist zu beachten, dass das essigsaure Natron die Fällung einer Uranlösung durch Ferrocyankalium beeinträchtigt und verzögert, weshalb man auf genaue Resultate nicht rechnen kann, wenn die Menge desselben und das Verhältniss, in dem es zum Flüssigkeitsquantum steht, nicht stets annähernd dasselbe ist. Auch kann nur der mit einer Uranlösung richtige Bestimmungen machen, welcher ihren Wirkungswerth selbst festgestellt hat, weil es natürlich von wesentlichem Einflusse ist, dass man eine End-

reaction von gleichem Grade der Deutlichkeit beim Stellen der Lösung und bei ihrem Gebrauche gelten lässt. Man gewöhne sich daran, die erste überaus schwache bräunliche Färbung in der Mitte des Tropfens als das Ende des Versuches anzunehmen, und lasse sich dadurch nicht irre machen, dass die Proben auf dem Porzellan nach und nach dunkler werden, eine Erscheinung, die durch den die Reaction verlangsamenden Einfluss des essigsauren Natrons bedingt ist (Neubauer).

Die Methode ist anwendbar bei Lösungen von freier Phosphorsäure, bei phosphorsauren Alkalien, bei phosphorsaurer Magnesia, auch bei Anwesenheit kleinerer Mengen anderer phosphorsaurer alkalischer Erden, dagegen nicht, wenn Eisenoxyd oder Thonerde zugegen ist. Man löse das phosphorsaure Salz in Wasser oder möglichst wenig Essigsäure auf, füge 5 CC. der sauren Lösung von essigsaurem Natron (b.) zu, erhöhe das Volumen durch Zusatz von Wasser auf 50 CC., verfahre beim Zusatz der Uranlösung wie oben angegeben und bringe für jeden CC. Uranlösung 0,005 Grm. Phosphorsäure in Rechnung. — Die Resultate sind sehr befriedigend. Vergl. z. B. Kissel's Versuche *).

Verfährt man in angegebener Weise bei Anwesenheit von viel Kalk, z. B. bei Verwendung einer Auflösung von basisch essigsaurem Kalk in verdünnter Essigsäure, so erhält man fast immer zu niedrige Resultate, weil sich beim Erhitzen der Lösung etwas phosphorsaurer Kalk ausscheidet und für den Versuch verloren geht. Diesen Uebelstand kann man aber leicht und sicher dadurch beseitigen, dass man nicht, wie oben angegeben, die Uranlösung zur essigsauren Lösung des phosphorsauren Salzes, sondern diese zu jener setzt, und zwar bis die Uranferrocyanidreaction eben nicht mehr eintritt (R. Fresenius, Neubauer und Luck **). Natürlich muss man dieses Verfahren dann sowohl bei Feststellung des Wirkungswerthes der Uranlösung, wie bei ihrer Verwendung einhalten. Die Operation bei der Titrestellung ist alsdann in folgender Weise vorzunehmen:

Man bringe 25 CC. der Uranlösung in ein Becherglas, füge 5 CC. der Lösung des essigsauren Natrons und 3 CC. Essigsäure von 1,04 spec. Gew. zu, erhitze im Wasserbade und lasse von der in einer Bürette enthaltenen Lösung des phosphorsauren Natrons zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem weissen Porzellanteller, mit einigen Körnchen fein gepulverten Blutlaugensalzes zusammengebracht, eben gerade aufhört eine röthliche Färbung zu erzeugen. Es ist selbstverständlich, dass man nach jedem Zusatz aus der Bürette das Becherglas wieder in das kochende Wasser stellt und die Prüfung erst nach einigen Minuten vornimmt, und ferner, dass man aus der Bürette so lange ohne Weiteres von der Lösung des phosphorsauren Natrons zufliessen lassen kann, als die Flüssigkeit noch gelblich gefärbt ist. — Bei der Ausführung des Versuches sorgt man, dass die Lösung des essigsauren Kalks keine übermässige Menge

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 167. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 147.

freier Essigsäure enthält, in ihrer Concentration sich von der der Lösung des phosphorsauren Natrons nicht allzuweit entfernt und zunächst im Ganzen gemessen wird, bevor man einen Theil in die Bürette bringt. Nach Berechnung vom Theil aufs Ganze gestaltet sich die Rechnung wie oben.

In Betreff der maassanalytischen Bestimmungsweisen der Phosphorsäure von Fleischer *) (Thonerdemethode) und Schwarz **) (Bleimethode) verweise ich auf die Quellen. Die letztere — an und für sich auf richtiger Grundlage beruhend und bei neutralen Flüssigkeiten hinlänglich genau — ist nur von sehr beschränkter Anwendbarkeit, da ihre Genauigkeit schon bei Anwesenheit freier Essigsäure erheblich beeinträchtigt wird, vergl. Fr. Mohr's Besprechung der Methode ***).

§. 135.

II. Trennung der Phosphorsäure von den Basen.

a. *Von den Alkalien* (s. auch d. k. u. l.).

α. Man fügt zu der mit etwas Chlorammonium, beziehungsweise Salzsäure, versetzten Lösung essigsaures Bleioxyd, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, dann etwas reines, durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mittelst kohlensauren Ammons bereitetes, kohlensaures Bleioxyd (Bäber †), filtrirt nach längerer Digestion den aus phosphorsaurem Bleioxyd und Chlorblei bestehenden, mit etwas kohlensaurem Bleioxyd gemengten Niederschlag ab, wäscht ihn aus, fällt aus dem Filtrate den geringen Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft bei Kali, Natron oder Ammon unter Zusatz von Salzsäure, bei Lithion unter Zusatz von Schwefelsäure. Soll die Phosphorsäure in derselben Portion bestimmt werden, so verfährt man mit dem abfiltrirten und ausgewaschenen phosphorsauren Bleioxyd nach §. 135. b.

β. (Nur bei fixen Alkalien anwendbar.) Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd ab nach einer der §. 134. d. angegebenen Methoden, oder sehr zweckmässig auch in der Weise, dass man die Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert, Eisenchloridlösung in genügender Menge zufügt, ziemlich stark verdünnt, mit Ammon versetzt bis die Flüssigkeit neutral reagirt und kocht. Es scheidet sich dann mit dem basischen Eisenchlorid alle Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd ab. — Diese Modification ist dann zu empfehlen, wenn man die

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 19 und 6. 28. **) Dingler's polyt. Journ. 169. 289, — Zeitschr. f. anal. Chem. 2. 392. ***) Zeitschr. f. anal. Chem. 2. 256. †) Zeitschr. f. die gesammten Naturwiss. 1864. 298, — Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 120

Phosphorsäure nur abscheiden, aber nicht zugleich bestimmen will. — Auch die Abscheidung der Phosphorsäure als basisch phosphorsaure Magnesia nach §. 134. e. führt zum Ziele. — Die Alkalien finden sich als salpetersaure Salze oder Chlormetalle im Filtrate.

b. *Von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd.*

Man löst in einer eben genügenden Menge von Salzsäure oder — bei Bleioxyd — Salpetersäure und fällt mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, bei Baryt ohne, — bei Strontian, Kalk und Bleioxyd unter Zusatz von Alkohol. Im Filtrate bestimmt man, nach Entfernung des Alkohols durch Abdampfen, die Phosphorsäure nach §. 134. b. α. Am genauesten wird die Phosphorsäurebestimmung, wenn man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron sättigt, zur Trockne verdampft und den Rückstand mit kohlensaurem Natron-Kali schmelzt. Man löst alsdann in Wasser und verfährt nach §. 134. b. α.

c. *Von Magnesia* (s. auch d. h. k. l.).

Man versetzt mit Eisenchloridlösung in genügender Menge, verdünnt, fügt gefällten kohlensauren Baryt im Ueberschusse zu, lässt unter wiederholtem Umrühren mehrere Stunden kalt stehen, filtrirt und trennt im Filtrate Magnesia und Baryt nach §. 154.

d. *Von sämmtlichen alkalischen Erden und fixen Alkalien* (vgl. auch h. k. und l.).

α. Man löst in möglichst wenig Salpetersäure, fügt etwas Chlorammonium zu, fällt mit essigsaurem Bleioxyd eben aus, fügt etwas gefälltes kohlensaures Bleioxyd hinzu, digerirt, filtrirt, entfernt aus dem Filtrate den Bleiüberschuss rasch durch etwas Schwefelwasserstoff und bestimmt im Filtrate die Basen. Resultate gut.

β. Man löst in Wasser und — bei phosphorsauren alkalischen Erden — möglichst wenig Salpetersäure, fügt neutrales salpetersaures Silberoxyd und dann kohlensaures Silberoxyd zu, bis die Flüssigkeit neutral reagirt. Alle Phosphorsäure scheidet sich jetzt als 3 AgO, PO_5 ab. Erwärmen ist nicht nothwendig. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in verdünnter Salpetersäure, fällt das Silber mit Salzsäure aus und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure nach §. 134. b. α.

Das vom phosphorsauren Silberoxyd getrennte Filtrat befreit man durch Salzsäure vom Silber und bestimmt alsdann die Basen nach den früher angegebenen Methoden (G. Chancel*). Bequeme und — wenn es sich nicht etwa darum handelt, sehr kleine Mengen Phosphorsäure von grösseren Alkalimengen zu trennen — auch gute Methode. (Enthält die

*) Compt. Rend. 49. 997. — Journ. f. prakt. Chem. 79. 222.

phosphorsaure Verbindung Thonerde oder Eisenoxyd, so werden diese durch das kohlensaure Silberoxyd vollkommen ausgefällt und sind dem phosphorsauren Silberoxyd beigemengt.)

γ. Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Uranoxyd ab (§. 134. c.) und trennt im Filtrate Uranoxyd von den alkalischen Erden etc. nach §. 160 und 161, Anhang. Resultate gut.

δ. Man scheidet die Phosphorsäure nach §. 134. d. *α.* oder *β.* Die alkalischen Erden bleiben im ersteren Falle als Chlormetalle neben essigsaurem Alkali und Chloralkalimetall in Lösung, im anderen erhält man sie als salpetersaure Salze gelöst. Resultate gut.

e. *Von Thonerde.*

Die beste Methode, Phosphorsäure von Thonerde zu trennen, ist die, welche auf der Ausfällung der ersteren als phosphormolybdänsaures Ammon beruht (§. 135. l.), auch die auf der Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Zinnoxyd beruhende (h. *α*) führt in befriedigender Weise zum Ziele. Die älteren Methoden werden kaum mehr ausgeführt und es sollen daher nur die zwei kurz angeführt werden, welche früher öfter im Gebrauch waren.

α. Methode von Otto. Sie beruht auf der Ausfällung der Phosphorsäure durch Magnesiamixtur in der mit Weinsteinsäure und Ammon versetzten Flüssigkeit. Es gelingt selbst durch wiederholtes Fällen schwer, einen thonerdefreien Niederschlag zu erhalten; auf der anderen Seite bleibt ein gewisser Antheil der Phosphorsäure in Lösung. Vergl. Ilyren*), F. Knapp**), R. Pribram***).

β. (Nach Berzelius.) Man mengt die höchst fein gepulverte Verbindung mit etwa $1^1/_2$ Thln. reiner, am besten künstlich dargestellter Kieselsäure und 6 Thln. kohlensauren Natrons in einem Platintiegel und setzt eine halbe Stunde lang einer starken Rothglühhitze aus. Die geglühte Masse weicht man mit Wasser auf, setzt zweifach kohlensaures Ammon im Ueberschuss zu, digerirt damit eine Zeit lang, filtrirt und wäscht aus. — Auf dem Filter hat man kieselsaures Thonerde-Natron, in der Auflösung phosphorsaures Natron, zweifach kohlensaures Natron und kohlensaures Ammon. (Hätte man vor dem Zusatze des doppelt kohlensauren Ammons filtrirt, so wäre etwas der Thonerdeverbindung in Lösung gekommen.) In der Auflösung bestimmt man die Phosphorsäure nach §. 134. b. *α.*, im unlöslichen Rückstande trennt und bestimmt man die Thonerde nach §. 140. Die Methode ist mühsam und wegen des schwer auszuwaschenden Niederschlages langwierig, liefert aber genügend genaue Resultate. Vergl. Schweitzer†).

*) Journ. de Pharm. 21. 28. **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 151.
***) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 15. 184. †) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 89.

f. *Von Chromoxyd* (s. auch h., k. und l.).

Man schmelzt mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron und trennt Chromsäure und Phosphorsäure nach §. 166.

g. *Von den Metalloxyden der vierten Gruppe* (s. auch h., k. u. l.).

α. Die früher öfters angewandte Methode, die betreffenden Phosphate durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zu zerlegen, liefert keine genügend genauen Resultate, da in dem ausgewaschenen Rückstande stets etwas Phosphorsäure zurückbleibt. Vergl. H. Schweikert*), welcher die Trennung des Zinkoxyds von Phosphorsäure, und G. Schweitzer**), welcher die des Eisenoxyds von Phosphorsäure auf diesem Wege studirte.

β. Man löst in Salzsäure, fügt Weinsäure, Salmiak und Ammon und endlich in einem zu verstopfenden Kolben Schwefelammonium zu, lässt an einem gelinde warmen Orte absitzen, bis die Flüssigkeit rein gelb und ganz und gar nicht mehr grünlich erscheint, filtrirt und bestimmt die Metalle, wie oben §. 108 bis 114 angegeben. Die Phosphorsäure ergibt sich aus dem Verlust, oder wird nach §. 134. b. *α.* bestimmt. Die Magnesiasalzlösung kann unmittelbar zu dem schwefelammoniumhaltigen Filtrat gesetzt werden. Man löse den Niederschlag nach dem Auswaschen nochmals in einer eben genügenden Menge Salzsäure und fälle ihn wieder nach Zusatz von etwas Magnesiamixtur durch Ammon. — Dieses Verfahren ist weniger geeignet für das Nickelsalz.

h. *Von Metalloxyden der zweiten, dritten und vierten Gruppe.*

α. Namentlich von den alkalischen Erden, der Thonerde, dem Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul und dem Zinkoxyd, auch dem Eisenoxyd, wenn dessen Menge nicht allzu gross ist.

Man fällt die Phosphorsäure als phosphorsaures Zinnoxyd nach §. 134. b. *δ.* aa. Im Filtrate hat man die Basen frei von irgend einem fremden, erst noch abzuscheidenden Körper, was deren Bestimmung sehr erleichtert***). Reissig erhielt nach dieser Methode sehr befriedigende Resultate. — Soll die Abscheidung der Phosphorsäure bei Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde durch Zinn geschehen, so ist das Verfahren von Girard (§. 134. b. *δ.* bb.) einzuschlagen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 145. 57. — Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 246.
**) Ebendas. 9. 84.
***) Wendet man die Salpetersäure nicht concentrirt an, so bildet sich etwas salpetersaures Zinnoxydul, welches in Lösung übergeht und eventuell aus der sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff auszufällen ist (Bäber, Zeitschr. f. d. gesammten Naturwiss. 1864. 324).

β. Von Eisenoxyd, Thonerde, alkalischen Erden und allen anderen durch kohlensauren Baryt nicht fällbaren Oxyden (nach H. Rose).

Man versetzt die salzsaure Lösung, deren freie Säure durch Abdampfen möglichst entfernt und schliesslich durch kohlensaures Natron zum Theil abgestumpft ist, mit kohlensaurem Baryt im Ueberschuss, lässt einige Tage kalt digeriren, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd, Thonerde, Baryt, ferner überschüssigen kohlensauren Baryt. Im Filtrate sind die übrigen Basen enthalten. Man löst den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, fällt den Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure aus, filtrirt, sättigt mit kohlensaurem Natron, verdampft sammt dem Niederschlag zur Trockne, setzt eine dem Rückstande gleiche Menge reiner Kieselsäure und die sechsfache Menge kohlensauren Natrons zu, erhitzt in einem grossen Platintiegel anfangs schwach, allmählich sehr stark und verfährt im Uebrigen genau nach §. 135. e. *β*.

γ. Von viel Eisenoxyd bei gleichzeitiger Anwesenheit alkalischer Erden, nach eigenen Versuchen (Journ. f. prakt. Chem. 45. 258).

Versucht man in solchen Verbindungen die Phosphorsäure nach §. 134. d. abzuscheiden, so gelingt dies zwar, aber die Trennung einer kleinen Menge Phosphorsäure von einer sehr grossen Menge Eisenoxyd ist alsdann höchst lästig. Man verfährt daher besser also. Die salzsaure Lösung erhitzt man zum Kochen, nimmt von der Lampe und setzt so lange eine Lösung von schwefligsaurem Natron zu, bis kohlensaures Natron einen fast weissen Niederschlag hervorbringt, kocht alsdann, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, stumpft einen etwaigen Ueberschuss von freier Säure mit kohlensaurem Natron fast ab, setzt einige Tropfen Chlorwasser und endlich essigsaures Natron im Ueberschuss zu. Die kleinste Menge Phosphorsäure gibt sich sogleich durch Entstehung eines weissen Niederschlages von phosphorsaurem Eisenoxyd zu erkennen (auch Kieselsäure und Arsensäure bewirken einen solchen, daher sie — im Falle sie zugegen sind — vorher abgeschieden werden müssen). Man setzt jetzt tropfenweise mehr Chlorwasser zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint, kocht, bis der Niederschlag sich gut abgesondert hat, filtrirt heiss und wäscht mit heissem Wasser aus, dem man etwas essigsaures Ammon zusetzt. Man hat jetzt im Niederschlag alle Phosphorsäure nebst einem kleinen Theil des Eisens, im Filtrat die Hauptmenge des letzteren nebst den alkalischen Erden. Mit dem Niederschlage verfährt man nach §. 135. l. d. h. man scheidet aus seiner salpetersauren Lösung erst die Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammon, dann aus dem Filtrate das Eisen und die Thonerde durch überschüssiges Schwefelammonium ab. — Ist der Niederschlag frei von Thonerde, so kann man ihn auch glühen, wägen und das Eisen darin maassanalytisch bestimmen (§. 113), die Phosphorsäure ergibt sich dann aus der Differenz. — Diese Methode kann man in mannigfacher Weise mo-

dificiren. Namentlich kann man die Reduction der Eisenchloridlösung, anstatt durch schwefligsaures Alkali, durch Schwefelwasserstoff bewirken und dessen Ueberschuss durch Kohlensäure austreiben, auch die Fällung des als Oxyd vorhandenen Eisens mit der Phosphorsäure, anstatt durch Kochen mit essigsaurem Natron, durch Digestion mit (von Phosphorsäure freiem) kohlensaurem Kalk bewirken, der in mässigem Ueberschuss zuzusetzen ist. — Will man das Eisenoxyd mit der Phosphorsäure durch anderthalbfachkohlensaures Ammon bewirken, so muss die Fällung unter 21° C. vorgenommen werden, sonst bleibt etwas Phosphorsäure im Filtrate (Spiller*).

i. *Von den Metallen der fünften und sechsten Gruppe.*

Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, bestimmt die Basen nach den in den §§. 115 bis 127 angegebenen Methoden, — die Phosphorsäure im Filtrate nach 134. b. *α*. Von Silberoxyd trennt man die Phosphorsäure noch einfacher, indem man zu der salpetersauren Lösung Salzsäure setzt; — von Bleioxyd am leichtesten nach 135. b.

k. *Von allen Basen, mit Ausnahme der Quecksilberoxyde* (nach H. Rose).

Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Quecksilberoxydul nach der Methode von H. Rose (§. 134. b. *γ*.) ab.

α. Enthielt die Substanz kein Eisen und keine Thonerde, so enthält die vom phosphorsauren Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit alle Basen als salpetersaure Salze nebst viel salpetersaurem Quecksilberoxydul, auch wohl einigem Oxyd. Man entfernt ersteres durch Zusatz von Salzsäure. Das gefällte Quecksilberchlorür ist frei von anderen Basen. — Entsteht durch Salzsäure nur ein geringer Niederschlag, so setzt man noch Ammon zu und filtrirt erst dann. Im Filtrat bestimmt man die Basen nach üblicher Weise. Hat man das Quecksilber durch Ammon abgeschieden, so trocknet und glüht man den Niederschlag (unter einem gut ziehenden Rauchfang). Bleibt ein Rückstand, so ist derselbe näher zu prüfen. Besteht er aus phosphorsauren alkalischen Erden, so muss die Behandlung mit Quecksilber und Salpetersäure wiederholt werden; besteht er dagegen aus reiner Magnesia oder kohlensauren alkalischen Erden, so löst man ihn in Salzsäure und vereinigt die Lösung mit der die Hauptmenge der Basen enthaltenden Flüssigkeit. — Häufig wendet man statt der beschriebenen besser folgende Methode an. Man verdampft die vom phosphorsauren Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit

*) The Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2. 4. 148. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 224.

in einer Platinschale zur Trockne und glüht den Rückstand in einem Platintiegel unter einem gut ziehenden Rauchfang. Sofern salpetersaure Alkalien zugegen sind, muss man während des Glühens von Zeit zu Zeit etwas kohlensaures Ammon zufügen, damit nicht durch entstehendes ätzendes Alkali der Platintiegel angegriffen werde. Den geglühten Rückstand behandelt man je nach Umständen erst mit Wasser und dann mit Salpetersäure oder sogleich mit Salpetersäure.

β. Enthält die Substanz Eisen, aber keine Thonerde, so bleibt der grösste Theil des Eisens mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul unlöslich zurück. Den gelösten Theil trennt man von den übrigen Basen nach den unten anzugebenden Methoden, den ungelösten erhält man nach dem Glühen des betreffenden Rückstandes mit kohlensaurem Natronkali und nach Behandlung mit Wasser als Alkali (und meist auch etwas Phosphorsäure) enthaltendes Eisenoxyd. Man löst es in Salzsäure und fällt mit Ammon.

γ. Enthält die Substanz Thonerde, so ist das eben beschriebene Verfahren nicht anwendbar, weil sich die phosphorsaure Thonerde durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien nicht zerlegen lässt, während doch die salpetersaure Thonerde ebenso wie das salpetersaure Eisenoxyd schon beim Abdampfen zerlegt wird. Man verfährt daher bei Anwesenheit von Thonerde also: Man löst die Substanz in möglichst wenig Salpetersäure, fällt heiss mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, setzt etwas salpetersaures Quecksilberoxyd und sodann reines Kali- oder Natronhydrat zu, bis eben ein bleibender rother Niederschlag erscheint. Der Niederschlag, welcher nun nach den in *α.* und *β.* gemachten Angaben weiter behandelt wird, enthält alsdann keine Thonerde (H. Rose, E. E. Munroe*).

1. *Von allen Basen ohne Ausnahme.*

Man wendet das Verfahren von Sonnenschein (§. 134. b. *β.*) an und trennt in der von dem phosphorsauren Molybdänsäure-Ammon abfiltrirten Flüssigkeit die Basen von der Molybdänsäure. Da sich die Molybdänsäure zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium so wie ein Metall der sechsten Gruppe verhält, so ist es anzurathen, Metalle der sechsten und auch solche der fünften Gruppe aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen, bevor man die Phosphorsäure mit Molybdänsäure niederschlägt. — Man hat alsdann diese nur von den Metallen der vier ersten Gruppen zu trennen. Es geschieht dies auf folgende Weise. Man versetzt die saure Flüssigkeit in einem verschliessbaren Kolben mit Ammon bis alkalisch, fügt Schwefelammonium in genügendem Ueberschusse zu und digerirt damit. Sobald die Lösung rothgelb

*) Americ. Journ. of scienc. and arts, May 1871. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 467.

(nicht mehr grünlich) erscheint, filtrirt man die Schwefelmolybdän-Schwefelammonium enthaltende Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, und trennt die zurückbleibenden Schwefelmetalle und Oxydhydrate der vierten und dritten Gruppe nach den unten anzugebenden Methoden. — Das Filtrat versetzt man vorsichtig mit Salzsäure im mässigen Ueberschusse, scheidet das Schwefelmolybdän nach §. 128. d. ab und bestimmt im Filtrate die alkalischen Erden und Alkalien. —

Diese Methode, die Phosphorsäure von Basen zu trennen, ist im hohen Grade empfehlenswerth, namentlich wenn, wie z. B. in Eisensteinen, Ackererden etc. eine kleine Menge Phosphorsäure neben sehr viel Eisenoxyd und Thonerde zu bestimmen ist. — Da Arsensäure und Kieselsäure mit Molybdänsäure und Ammon ähnliche gelbe Niederschläge bilden, so ist es nothwendig, diese Säuren erst abzuscheiden.

Da die Trennung der von der Phosphorsäure geschiedenen Basen von dem grossen Molybdänsäure-Ueberschuss lästig ist, so sucht man es am besten so einzurichten, dass eine solche nicht erforderlich wird. Man bestimmt z. B., wenn eine Flüssigkeit vorliegt, die Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure enthält, in einer Portion durch vorsichtiges Fällen mit Ammon die Gesammtmenge der drei Körper, in einer zweiten die Phosphorsäure mit Molybdänsäure und in einer dritten das Eisenoxyd maassanalytisch. Die Thonerde ergibt sich alsdann aus der Differenz. — Auf die oft sehr praktische Methode, die Phosphorsäure erst mit einem kleinen Theile des Eisens abzuscheiden und dann in diesem Niederschlage die Phosphorsäure nebst der geringen Menge Eisen und der mitgefällten Thonerde zu bestimmen, habe ich §. 135. h. γ. schon aufmerksam gemacht. Man braucht bei ihrer Anwendung die Molybdänsäure nur von der kleinen Menge Eisenoxyd und der Thonerde, aber nicht von den anderen Basen zu trennen, was die Arbeit sehr erleichtert.

§. 136.

2. Borsäure.

I. Bestimmung.

Die Bestimmung der Borsäure geschieht entweder *indirect* oder in Form von *Borfluorkalium*.

1. Hat man Borsäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung, so kann die Menge derselben durch Abdampfen und Wägen des Rückstandes nicht bestimmt werden, indem sich mit den Wasser- oder Weingeistdämpfen Borsäure in erheblicher Menge verflüchtigt. Dies findet auch dann statt, wenn man die Lösung mit überschüssigem Bleioxyd eindampft.

Man verfährt daher nach einer der folgenden Methoden:

a. Man versetzt die Borsäurelösung mit einer gewogenen Menge reinen, ganz wasserfreien kohlensauren Natrons, und zwar nimmt man etwa die gleiche bis doppelte Menge der in der Lösung vermutheten Borsäure. — Man verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum Schmelzen und wägt ihn. Er enthält eine bekannte Menge Natron und unbekannte Quantitäten Kohlensäure und Borsäure. Man bestimmt daher darin die Kohlensäure nach einer der in §. 139 angegebenen Methoden und findet alsdann die Borsäure aus der Differenz (H. Rose).

b. Wendet man bei der in a. angegebenen Methode nicht weniger als 1 und nicht mehr als 2 Aeq. kohlensaures Natron auf 1 Aeq. Borsäure an (was leicht geschehen kann, wenn man die Menge der Borsäure annähernd kennt), so wird alle Kohlensäure durch die Borsäure ausgetrieben. Man braucht daher nur das Natron vom Rückstande abzuziehen, um die Borsäure zu finden. Da die mit Heftigkeit eintretende Kohlensäureentwickelung Verlust herbeiführen kann, so trage man die zuvörderst zur Trockne verdampfte Salzmasse in kleinen Portionen vorsichtig in den rothglühenden Tiegel ein. Resultate gut. F. G. Schaffgotsch*).

c. Ist die Menge der zu bestimmenden Borsäure ganz unbekannt, und will man eine Kohlensäurebestimmung im Rückstande doch vermeiden, so kann man auch die Borsäurelösung unter Zusatz einer gewogenen Menge wasserfreien und kohlensäurefreien neutralen Boraxes zur Trockne verdampfen und den Rückstand mit grosser Vorsicht (die Masse bläht sich stark auf) zum Rothglühen erhitzen, bis das Gewicht constant bleibt. Die Menge des neutralen Boraxes muss so bemessen sein, dass durch die freie Borsäure nicht alles zugesetzte einfach borsaure Natron in zweifach borsaures Salz umgewandelt wird (H. Rose).

d. Enthält eine Lösung ausser der Borsäure nur Alkalien oder Magnesia, so lässt sich die Borsäure nach C. Marignac**) folgendermaassen bestimmen. — Man neutralisirt die Auflösung, wenn sie alkalisch ist, mit Salzsäure, fügt Chlormagnesium-Chlorammonium zu, und zwar so viel, dass auf 1 Thl. Borsäure wenigstens 2 Thle. Magnesia kommen, dann setzt man Ammon zu und verdampft. Die Flüssigkeit muss so viel Ammonsalze enthalten, dass das Ammon keinen Niederschlag gibt, oder dass ein entstandener beim Erwärmen bald wieder verschwindet; sollte dies nicht geschehen, so muss noch Salmiak zugesetzt werden. Man dampft die Lösung ganz oder wenigstens zuletzt in einer Platinschale ein, indem man zuweilen einige Tropfen Ammon zusetzt. Nach dem Austrocknen erhitzt man zum Rothglühen, behandelt mit siedendem Wasser, sammelt den unlöslichen, aus borsaurer Magnesia und überschüssiger Magnesia bestehenden Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat durch Silberlösung klar

*) Pogg. Ann. 107. 427. **) Zeitschrift für analyt. Chem. I. 405.

bleibt. — Filtrat und Waschwasser verdampft man nach Zusatz von Ammon neuerdings zur Trockne, glüht, behandelt mit siedendem Wasser und verfährt mit dem ungelöst bleibenden Rückstande wie zuvor.

Beide Rückstände glüht man zusammen in der Platinschale, in welcher man zuletzt abgedampft hat, und zwar so stark als möglich und hinlänglich lange, um die geringen Spuren von Chlormagnesium zu zersetzen, welche in denselben enthalten sein können. Nach dem Wägen bestimmt man im Rückstande die Magnesia und findet die Borsäure aus der Differenz. Die Bestimmung der Magnesia kann man vornehmen, indem man den Rückstand in Salzsäure löst und die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia fällt etc., — schneller aber und fast ebenso genau erreicht man das Ziel, indem man den Rückstand in einem bestimmten Volumen titrirter Schwefelsäure in Siedhitze löst und den Ueberschuss der Schwefelsäure mit titrirter Natronlauge bestimmt (vergl. Alkalimetrie).— Bleibt beim Auflösen des Rückstandes etwas Platin zurück, so muss man es wägen und von dem Gewichte der borsauren Magnesia abziehen. — Resultate befriedigend. Marignac erhielt in zwei Versuchen 0,276 statt 0,280.

2. Will man die Borsäure als *Borfluorkalium* bestimmen, so dürfen nur Alkalien (am besten nur Kali) zugegen sein. Man versetzt die Flüssigkeit mit reiner Kalilauge, so dass auf 1 Aeq. vermutheter Borsäure mindestens 1 Aeq. Kali kommt, vermischt mit reiner (kieselsäurefreier) Flusssäure im Ueberschuss und verdampft in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne. Es muss soviel Flusssäure angewandt werden, dass davon beim Abdampfen entweicht, so dass die Dämpfe Lackmuspapier röthen. Der Rückstand besteht jetzt aus KFl, BFl_3 und KFl, HFl. Man behandelt die trockene Salzmasse bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Auflösung von 1 Thl. essigsaurem Kali in 4 Thln. Wasser, lässt unter Umrühren einige Stunden stehen, giesst die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter ab und wäscht den Niederschlag in gleicher Weise noch mehrmals, zuletzt auf dem Filter, mit einer Auflösung von essigsaurem Kali aus, so lange das Filtrat noch durch Chlorcalcium gefällt wird. Durch diese Behandlung gelingt es das Fluorwasserstoff-Fluorkalium zu entfernen, ohne das Borfluorkalium irgendwie zu lösen. Man wäscht jetzt den Niederschlag — zur Entfernung des essigsauren Kalis — mit Weingeist von 84° Tralles aus, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Da sich Chlorkalium, salpetersaures, phosphorsaures und selbst, wenn auch etwas schwieriger, schwefelsaures Kali, nicht minder Natronsalze in einer Auflösung von essigsaurem Kali auflösen, so beeinträchtigt die Anwesenheit derselben die Bestimmung der Borsäure nicht, doch darf die Menge der Natronsalze nicht zu gross sein, da das Fluornatrium sehr schwerlöslich ist. Resultate befriedigend. Stromeyer erhielt bei seinen Versuchen statt 100: 97,5 bis 100,7. Ist die Menge der zu entfernenden Alkalisalze sehr gross, so empfiehlt es sich die durch Abdampfen erhaltene Salzmasse mit der Lösung des essigsauren Kalis zu erwärmen, 12 Stun-

den kalt stehen zu lassen und dann abzufiltriren. Man erreicht alsdann den Zweck mit einer weit geringeren Menge der Lösung des essigsauren Kalis. — Da das erhaltene Borfluorkalium, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung §. 93. 5. mitgetheilt sind, sehr leicht Kieselfluorkalium enthalten kann, prüft man es zunächst, indem man eine Probe auf feuchtes blaues Lackmuspapier legt, eine zweite in kalte concentrirte Schwefelsäure einträgt. Röthet sich jenes, und entsteht in der Schwefelsäure Aufbrausen, so ist das Salz unrein, d. h. es enthält Kieselfluorkalium. Man löst alsdann den wieder gewogenen Rest in siedendem Wasser, setzt Ammon zu, verdampft, löst wieder in siedendem Wasser, setzt abermals Ammon zu und operirt so wenigstens sechs Mal. Endlich filtrirt man, nachdem man mit Ammon nochmals erwärmt hat, die Kieselsäure ab, verdampft zur Trockne und behandelt wiederum mit essigsaurer Kalilösung und Alkohol (A. Stromeyer*). Die Methode der Abscheidung der Kieselsäure musste ich modificiren, denn ein einmaliges Behandeln mit Ammon, wie es Stromeyer vorschreibt, genügt nach meinen Versuchen nicht, um den Zweck zu erreichen.

II. Trennung der Borsäure von den Basen.

a. *Von den Alkalien.*

Man löst das abgewogene borsaure Salz in Wasser auf, setzt einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein. Gegen Ende setzt man noch einige Tropfen Salzsäure zu und trocknet nun den Rückstand so lange im Wasserbade, bis keine Spur von salzsauren Dämpfen mehr entweicht. Man bestimmt jetzt im Rückstande das Chlor (§. 141), berechnet aus diesem das Alkali und findet somit die Borsäure aus der Differenz. — Diese von E. Schweizer angegebene Methode hat demselben bei der Analyse des Borax sehr gute Resultate geliefert. Sie wird sich auch zur Bestimmung der Basen in einigen anderen borsauren Salzen anwenden lassen. — Dass man in einer anderen Probe des Salzes die Borsäure nach I. 1. c. oder 2. bestimmen kann, ergibt sich leicht. — Gilt es, die Borsäure neben grossen Mengen alkalischer Salze zu bestimmen, so macht man die Flüssigkeit durch Kali alkalisch, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol und etwas Salzsäure aus, setzt dem Filtrate Kalilauge zu bis zur stark alkalischen Reaction, destillirt den Weingeist ab und verfährt dann wie I. 1. c. oder 2. angegeben (Aug. Stromeyer a. a. O.).

Lunge**) bestimmte das Natron im Boronatrocalcit alkalimetrisch, d. h. er löste das Mineral in Normalsalpetersäure (§. 215) und titrirte mit Normalnatronlauge zurück, bis die hellrothe Farbe der mit Lackmus-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 100. 82. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 138. 53. — Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 206.

tinctur gefärbten Flüssigkeit in eine violette überging, was mit genügender Schärfe unterschieden werden kann.

b. *Von Kalk.*

Man löst in Salzsäure in der Wärme und unter Vermeidung eines unnöthigen Ueberschusses, stumpft betreffenden Falles einen solchen durch Ammon genügend ab und fällt alsdann mit im Ueberschuss zuzusetzendem oxalsaurem Ammon (Lunge a. a. O.).

c. *Von fast allen Basen, mit Ausnahme der Alkalien.*

Man zerlegt die Verbindungen durch Kochen oder Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Kalihydrat, filtrirt die gefällte Basis ab und bestimmt im Filtrat die Borsäure nach I. 1. d. oder 2. War Magnesia zugegen, so kommt leicht etwas davon ins Filtrat. Wählt man nun zur Bestimmung der Borsäure das Verfahren I. 2, so scheidet sie sich beim Neutralisiren mit Flusssäure als unlösliches Fluormagnesium ab, das man entweder gleich abfiltrirt oder später durch Behandeln des Borfluorkaliums mit siedendem Wasser, worin dieses löslich, jenes unlöslich ist, entfernt.

d. *Von den Metalloxyden der vierten, fünften und sechsten Gruppe.*

Man schlägt dieselben durch Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelammonium *), nieder und bestimmt sie nach oben angegebenen Methoden. Die Borsäure kann man häufig aus dem Verluste bestimmen. Soll sie direct bestimmt werden, so dampft man das Filtrat nach Zusatz von Kalilauge und etwas salpetersaurem Kali ein, glüht den Rückstand und bestimmt darin die Borsäure nach I. 1. d. oder 2. Ist das Metall aus saurer oder neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden, so lässt sich die Borsäure, sofern andere Säuren nicht zugegen sind, im Filtrat auch nach I. 1. a., b. oder c. bestimmen, nachdem man dasselbe durch Einleiten von Kohlensäure vollständig von Schwefelwasserstoff befreit hat.

e. *Von allen feuerbeständigen Basen.*

Man wägt die borsaure Verbindung im fein gepulverten Zustande ab, bringt sie in eine geräumige Platinschale, übergiesst und digerirt sie mit einer genügenden Menge Fluorwasserstoffsäure (welche beim Abdampfen in einer Platinschale keinen Rückstand hinterlassen darf), setzt darauf concentrirte reine Schwefelsäure allmählich tropfenweise zu, erwärmt anfangs gelinde, dann stärker, bis alle überschüssige Schwefelsäure ver-

*) Von Thonerde kann Borsäure weder durch Fällen der salzsauren Lösung mit Schwefelammonium noch mit kohlensaurem Ammon vollständig getrennt werden (Wöhler). Ann. d. Chem. u. Pharm. 141. 268. — Zeitschr. f. anal. Chem. 6. 225.

jagt ist. — Bei dieser Operation entweicht die Borsäure als Fluorborgas ($BO_3 + 3\,HFl = BFl_3 + 3\,HO$). Der Rückstand enthält die Basen als schwefelsaure Salze. Man bestimmt dieselben und findet die Borsäure aus der Differenz. — Bei dieser Bestimmungsweise wird vorausgesetzt, dass die Verbindung durch Schwefelsäure zerlegbar sei.

§. 137.

3. Oxalsäure.

I. Bestimmung.

Die Oxalsäure fällt man entweder als *oxalsauren Kalk* und bestimmt diesen als *kohlensauren Kalk*, *Aetzkalk oder schwefelsauren Kalk*, oder man ermittelt sie aus der Menge der Chamäleonlösung, welche man zu ihrer Ueberführung in Kohlensäure gebraucht. Auch aus der Quantität des durch die Oxalsäure reducirten Goldes oder aus der Menge der Kohlensäure, welche sie bei Zutritt von 1 Aeq. Sauerstoff liefert, lässt sie sich bestimmen.

a. *Bestimmung als kohlensaurer Kalk etc.*

Soll diese Bestimmung genaue Resultate liefern, so muss die Lösung neutral oder durch Essigsäure schwach sauer sein; auch darf sie Thonerde, Chromoxyd und Oxyde schwerer Metalle, namentlich Eisenoxyd und Kupferoxyd, nicht enthalten. Sind diese Bedingungen nicht gegeben, so müssen sie daher zunächst hergestellt werden. — Man fällt alsdann durch eine im mässigen Ueberschuss zugesetzte Lösung von essigsaurem Kalk. Den niedergefallenen oxalsauren Kalk behandelt man nach §. 103.

b. *Bestimmung mittelst Chamäleonlösung.*

Man stellt nach §. 112. 2. a. cc. (Seite 277) den Titre von Chamäleonlösung mit Oxalsäure fest, löst alsdann die auf ihren Kleesäuregehalt zu untersuchende Verbindung, die frei sein muss von allen sonstigen Körpern, welche auf Chamäleonlösung einwirken würden, in etwa 150 CC. Wasser, beziehungsweise Säure (am besten Schwefelsäure) und Wasser, setzt, wenn nöthig, noch eine weitere nicht zu geringe Menge Schwefelsäure zu, so dass in der Flüssigkeit etwa 6 bis 8 CC. Schwefelsäurehydrat enthalten sind, erwärmt auf etwa 60° C. und tröpfelt alsdann unter fleissigem Umrühren Chamäleonlösung ein, bis die Flüssigkeit eben roth erscheint (vergl. S. 278). Da man festgestellt hat, wieviel Oxalsäure man mit 100 CC. Chamäleonlösung oxydiren kann, so lehrt eine einfache Rechnung auch die Oxalsäuremenge kennen, welche den zuletzt ver-

brauchten Cubikcentimetern Chamäleonlösung entspricht. — Resultate sehr genau.

c. *Bestimmung aus dem reducirten Golde* (H. Rose).

α. In Verbindungen, welche sich in Wasser lösen. — Man setzt zu der Auflösung der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumgoldchlorid und digerirt sie längere Zeit bei einer der Siedhitze nahen Temperatur bei Abschluss directen Sonnenlichtes und geschützt vor Staub. Das gefällte Gold sammelt man auf einem Filter, wäscht es aus, trocknet, glüht und wägt es. 1 Aeq. Gold (196,71) entspricht 3 Aeq. C_2O_3 (3 . 36 = 108).

β. In Verbindungen, welche sich in Wasser nicht lösen. — Man löst in möglichst wenig Salzsäure, verdünnt in einem geräumigen, zuvor mit Natronlauge gereinigten Kolben mit sehr viel Wasser, setzt Goldlösung im Ueberschuss zu, kocht längere Zeit, lässt bei Abschluss des Sonnenlichtes absitzen und verfährt im Uebrigen nach *α.*

d. *Bestimmung als Kohlensäure.*

α. Dieselbe kann man entweder nach der §. 173 u. f. zu beschreibenden Methode der Elementaranalyse organischer Körper, oder auch

β. in der Weise vornehmen, dass man die Oxalsäure oder das oxalsaure Salz mit einer überschüssigen Menge fein gepulverten Braunsteins und dann mit Schwefelsäure zusammenbringt, und zwar in einem Apparate, der die sich entwickelnde Kohlensäure nur getrocknet entweichen lässt. Die Theorie dieses Verfahrens ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$C_2O_3 + MnO_2 + HO, SO_3 = MnO, SO_3 + 2\,CO_2 + HO.$$

Für je 1 Aeq. Oxalsäure erhält man sonach 2 Aeq. Kohlensäure. — Was den Apparat und die Ausführung des Versuches betrifft, so verweise ich auf die im speciellen Theile zu besprechende Prüfung des Braunsteins. — Hier bemerke ich nur, dass, im Falle man mit freier Oxalsäure zu thun hat, dieselbe erst durch Zusatz von kohlensäurefreiem Alkali schwach übersättigt werden muss, sowie dass man der Theorie nach auf 9 Thle. wasserfreie Kleesäure 11 Thle. reines Mangansuperoxyd braucht. Da ein Ueberschuss des letzteren nichts schadet, so ist es leicht, die zuzusetzende Menge durch Schätzung zu bestimmen. Der Braunstein braucht nicht rein zu sein, nur darf er kein kohlensaures Salz enthalten. — Die Resultate sind, wenn man den Versuch in einem so leichten Apparat vornimmt, dass die Wägungen auf einer feinen Wage gemacht werden können, in hohem Grade genau, und ebenso sehr als hierdurch empfiehlt sich diese Methode durch die Kürze der Zeit, die sie erfordert. — Statt des Braunsteins lässt sich auch chromsaures Kali anwenden (vergl. §. 130. I. d.), und statt eines Apparates, bei welchem die Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust bestimmt wird, ein solcher, bei welchem

dieselbe in Natronkalkröhren aufgefangen und aus deren Gewichtszunahme ermittelt wird. — Bei Bestimmung kleinerer Mengen Oxalsäure ist ein Apparat letzterer Art stets vorzuziehen (vergl. §. 139. e.).

II. Trennung der Oxalsäure von den Basen.

Bei der Analyse oxalsaurer Salze ist es wohl in allen Fällen am bequemsten, in einer Portion die Säure nach einer der in I. angegebenen Methoden, in einer anderen die Basis zu bestimmen, zumal letzteres gewöhnlich durch blosses Glühen an der Luft geschehen kann, wobei die Salze entweder Metall (z. B. das Silbersalz), reines Oxyd (z. B. das Bleisalz) oder kohlensaures Salz (die Salze der Alkalien und alkalischen Erden) hinterlassen. — In manchen Fällen, namentlich bei Anwesenheit von Basen, welche durch Kohlenoxyd Reduction erleiden oder deren Verbindung mit Kohlensäure beim Glühen die Kohlensäure schwer oder gar nicht abgeben, erreicht man die Bestimmung der Base leichter als durch blosses Glühen durch Schmelzen mit Boraxglas (vergl. §. 139. II. c.). Die Gewichtszunahme des das Boraxglas enthaltenden Platintiegels nach dem Schmelzen entspricht der Menge der vorhandenen Base, — der Gewichtsverlust der Oxalsäure, beziehungsweise der Oxalsäure und dem Wasser.

Soll in einer Portion Säure und Basis bestimmt werden, so stehen folgende Methoden zu Gebote:

a. Man bestimmt die Oxalsäure nach I. c. und trennt im Filtrat das Gold von den vorhandenen Basen nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

b. In vielen löslichen Salzen kann die Oxalsäure nach I. a. bestimmt werden. Die Basen werden alsdann vom überschüssigen Kalksalze nach den Vorschriften des fünften Abschnittes getrennt.

c. Viele oxalsauren Salze, deren Basen durch kohlensaures Kali oder Natron gefällt werden und im Ueberschusse derselben unlöslich sind, können durch Kochen mit zu erneuernder überschüssiger Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron in Oxyd oder kohlensaures Salz einerseits, und oxalsaures Alkali andererseits zerlegt werden.

d. Alle Salze der vierten, fünften und sechsten Gruppe kann man durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zersetzen.

§. 138.

4. Fluorwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Die Fluorwasserstoffsäure wird, wenn man sie in freiem Zustande in wässeriger Lösung hat*), entweder acidimetrisch durch Normal-Natron-

*) Fluorwasserstoffsäure greift wie bekannt Glas und Porzellan stark an. Man

lauge (§. 215) oder als *Fluorcalcium* bestimmt. Soll die letztere Methode angewandt werden, so setzt man kohlensaures Natron in mässigem Ueberschusse zu, dann zu der kochenden Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorcalcium, so lange noch eine weitere Fällung bewirkt wird, lässt absitzen und wäscht den aus Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus. Nach dem Trocknen glüht man denselben in einem Platintiegel (§. 53), übergiesst ihn in einer Platin- oder auch Porzellanschale mit Wasser, setzt Essigsäure im geringen Ueberschuss zu, verdampft im Wasserbade zur Trockne und erhitzt darin, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden. Den aus Fluorcalcium und essigsaurem Kalk bestehenden Rückstand erhitzt man mit Wasser, filtrirt das Fluorcalcium ab, wäscht es aus, trocknet es, glüht nach §. 53 und wägt. — Ueberführen des gewogenen Fluorcalciums in schwefelsauren Kalk gibt eine gute Controle seiner Reinheit. — Behandelt man den aus Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag mit Essigsäure, ohne ihn zuvor geglüht zu haben, so lässt sich das Fluorcalcium nur schwierig auswaschen. — Die Anwesenheit von Salpetersäure oder Salzsäure in der wässerigen Lösung der Fluorwasserstoffsäure beeinträchtigt diese Bestimmungsweise nicht (H. Rose).

II. Trennung des Fluors von den Metallen.

1. *In in Wasser löslichen Fluorverbindungen.*

Reagiren die Lösungen derselben sauer, so fügt man kohlensaures Natron im Ueberschuss zu. Tritt hierbei ein Geruch nach Ammoniak auf, so erhitzt man, bis das Ammoniak ausgetrieben. Entsteht durch kohlensaures Natron kein Niederschlag, so verfährt man nach I. und trennt im Filtrat die zu bestimmenden Basen von dem überschüssig zugesetzten Kalk, sowie von dem Natron nach den im fünften Abschnitte enthaltenen Methoden. Entsteht dagegen durch kohlensaures Natron ein Niederschlag, so erhitzt man zum Kochen, filtrirt ab und bestimmt im Filtrate das Fluor nach I., im Rückstande dagegen die Basis. Tritt der eben angegebene Fall ein, so hat man übrigens stets zu untersuchen, ob der Rückstand auch wirklich frei von Fluor ist. — Reagiren die Lösungen der Fluormetalle neutral, so versetzt man sie mit einer genügenden Menge von Chlorcalcium, erhitzt in einer Platin-, weniger gut in einer Porzellanschale zum Kochen, lässt absitzen, wäscht den Niederschlag von Fluorcalcium durch Decantation mittelst siedenden Wassers

muss daher bei der Analyse von Fluorverbindungen stets vermeiden, saure Lösungen mit Glas oder Porzellan in Berührung zu bringen. Stehen genügend grosse Platin- oder Silberschalen nicht zu Gebote, so kann man sich zuweilen solcher von Guttapercha, zuweilen auch mit Wachs oder Paraffin überzogener Glasgefässe bedienen.

aus, bringt den völlig ausgewaschenen Niederschlag aufs Filter, trocknet, glüht und wägt ihn. — Die Basen finden sich im Filtrat und sind von dem überschüssig zugesetzten Kalksalze zu trennen. — Dass die Basen in besonderen Portionen auch nach 2. a. bestimmt werden können, ergibt sich von selbst.

2. *In unlöslichen Fluorverbindungen.*

a. Zerlegung durch Schwefelsäurehydrat (indirecte Bestimmung des Fluors).

α. In wasserfreien Verbindungen.

Man erwärmt die gewogene Substanz im fein gepulverten Zustande mit reiner concentrirter Schwefelsäure längere Zeit und glüht zuletzt, bei Anwesenheit von Alkalien unter Zusatz von kohlensaurem Ammon, gelinde, bis alle freie Schwefelsäure entwichen ist. Aus dem rückbleibenden schwefelsauren Salze berechnet man das Metall und findet so durch Verlust das Fluor. Hat man mit Metallen zu thun, deren schwefelsaures Salz beim gelinden Glühen Schwefelsäure verliert, oder enthält der Rückstand mehrere Metalle, so muss derselbe weiter analysirt werden, ehe man obige Rechnung anstellen kann. — Bei manchen Verbindungen, z. B. dem Fluoraluminium (welches im geglühten Zustande nur durch andauerndes Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat zerlegt wird), bleibt nach fortgesetztem starkem Glühen nicht das Sulfat, sondern die Base in reinem Zustande zurück. — Topas (drittel kieselsaure Thonerde in isomorpher Mischung mit Kieselfluoraluminium) wird nicht durch kochendes Schwefelsäurehydrat, wohl aber durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zersetzt.

β. In wasserhaltigen Verbindungen.

aa. *Eine Probe der Verbindung gibt, in einem Röhrchen erhitzt, einen Wasserbeschlag, der Lackmus nicht röthet.* Man bestimmt alsdann durch Glühen zuerst das Wasser, alsdann nach II. 2. a. α. Fluor und Metall.

bb. *Eine Probe der Verbindung liefert beim Erhitzen sauer reagirendes Wasser.* Man bestimmt zuerst nach II. 2. a. α., durch Behandeln mit Schwefelsäure, Wasser + Fluor einerseits, das Metall andererseits. — Eine neue gewogene Portion mengt man sodann mit einem Ueberschuss (etwa 6 Thln.) frisch geglühten Bleioxyds in einem kleinen Retörtchen, bedeckt die Mischung mit einer Schicht Bleioxyd, wägt das Retörtchen, treibt durch allmählich bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen das (jetzt von Flusssäure freie) Wasser aus und bestimmt sein Gewicht aus dem Verlust. Man kennt durch die erste Bestimmung Wasser + Fluor, durch die zweite das Wasser allein, die Differenz ist somit das Fluor.

b. Zerlegung durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien.

Manche unlösliche Fluormetalle, z. B. das Fluoraluminium, können durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien vollständig zersetzt werden, bei vielen, z. B. dem so häufig vorkommenden Fluorcalcium, ist dies aber keineswegs der Fall, und die Zersetzung gelingt nur dann vollständig, wenn man gleichzeitig Kieselsäure zufügt. Im ersteren Falle bestimmt man das Fluor in der Wasserlösung der Schmelze nach I., im zweiten nach §. 166. 5. — Als Zersetzungs- und Schmelzmittel gibt man dem kohlensauren Natronkali den Vorzug und vermeidet jede zu hohe Temperatur, weil sonst ein Verlust von Fluoralkalimetall stattfindet.

3. *In allen durch Schwefelsäurehydrat vollständig zerlegbaren Fluorverbindungen.*

Wie schon aus 2. zu entnehmen, werden fast alle Fluormetalle beim Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat unter Entbindung von Fluorwasserstoff zerlegt. Setzt man dem Fluormetall Kieselsäure oder ein Silicat in genügender Menge zu, so entweicht nicht Fluorwasserstoff, sondern Kieselfluor und Wasser ($SiO_2 + 2\,HFl = SiFl_2 + 2\,HO$). Auf diese Reaction gründen sich zwei Arten von Bestimmungsmethoden des Fluors. Bei der ersten, welche ich vor einigen Jahren veröffentlichte*), und die meines Erachtens in vielen Fällen die allein anwendbare ist und jedenfalls — richtig ausgeführt — die genauesten Resultate liefert, wird das Kieselfluor aus der Gewichtszunahme von Absorptionsröhren ermittelt, bei den anderen Arten dagegen aus der Gewichtsabnahme des Entwickelungsapparates oder der Gewichtsabnahme von Glas bestimmt.

a. Bestimmung durch Absorption des ausgetriebenen Kieselfluors.

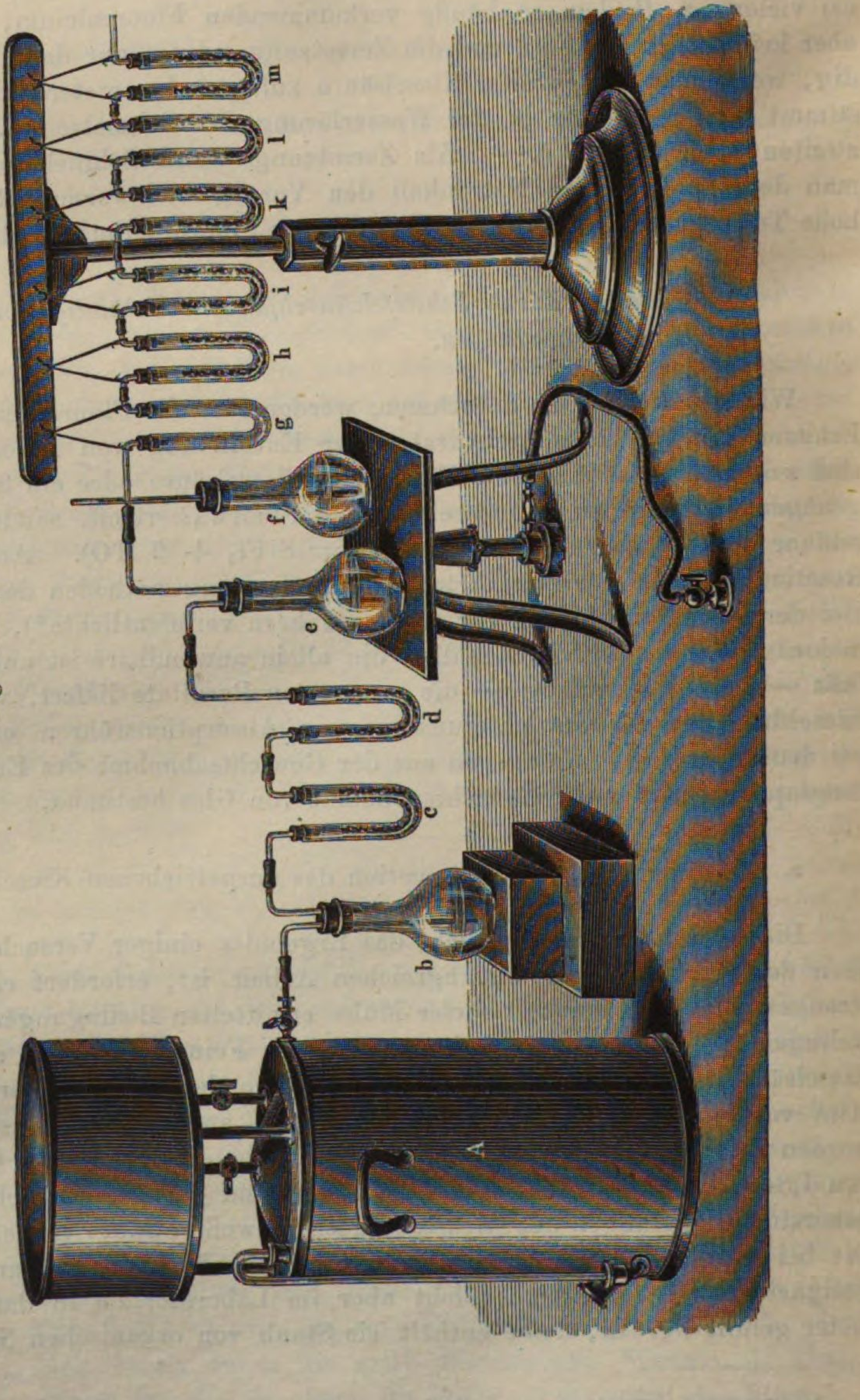
Diese Methode, welche nicht das Ergebniss einiger Versuche, sondern das Resultat einer umfangreichen Arbeit ist, erfordert ein ganz strenges Einhalten der mit vieler Mühe ermittelten Bedingungen seines Gelingens. — Die Fluorverbindung muss aufs Feinste zerrieben sein als Kieselsäure ist fein zerriebener Quarz zu verwenden, der zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Beimengungen an der Luft ausgeglüht worden ist. Die concentrirte Schwefelsäure habe ein specifisches Gewicht von 1,848, sie muss farblos und rein sein und darf namentlich weder Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs noch schweflige Säure enthalten. — Die bei Ausführung des Versuches zu verwendende Luft muss an einem geeigneten Orte im Freien, nicht aber im Laboratorium in das Gasometer gefüllt werden, denn enthält sie Staub von organischen Substan-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 190.

zen, Spuren von Leuchtgas etc., so wird dadurch die Genauigkeit des Resultates beeinträchtigt.

Den zur Ausführung der Bestimmung erforderlichen Apparat stellt Fig. 88 dar.

Fig. 88.



Das Gasometer *A* enthält im Freien eingefüllte atmosphärische Luft. Die Waschflasche *b* ist zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure, das U-förmige Rohr *c* mit Natronkalk zwischen Baumwollpfropfen, das *d* mit Glasstückchen gefüllt, welche mit concentrirter Schwefelsäure benetzt sind. Die durch diese Mittel von Wasserdampf, Kohlensäure und suspendirten Stoffen befreite schwefelsäuretrockne Luft (S. 72) gelangt in die Zersetzungs-Kochflasche *e* von etwa 250 CC. Inhalt. Dieselbe steht auf einer auf einem Dreifusse ruhenden Eisengussplatte, welche in ihrer Mitte durch eine Gasflamme erhitzt wird. Die Kochflasche *f* ist zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt und trägt in ihrem nicht dicht schliessenden Stopfen ein Thermometer, dessen Kugel in die Schwefelsäure reicht. *e* und *f* müssen von dem erhitzten Mittelpunkte der Platte gleich weit entfernt sein, so dass die Temperatur in *f* einen Schluss auf die Temperatur in *e* zulässt.

Die aus *e* austretende, mit Kieselfluorgas und etwas Schwefelsäurehydratdampf beladene Luft gelangt zuerst in das leere U-förmige Rohr *g*, dann in das U-Rohr *h*, welches in dem dem Gasstrome zugewandten Schenkel geschmolzenes Chlorcalcium, in dem andern Schenkel mit wasserfreiem Kupfervitriol imprägnirten Bimsstein enthält. Diese beiden Röhren (*g* und *h*) dienen dazu, die geringe Menge Schwefelsäurehydrat und das dadurch etwa ausgetriebene Chlorwasserstoffgas zurückzuhalten. Es ist nothwendig, dass Chlorcalcium wie Kupfervitriol wasserfrei sind, weil sie sonst Kieselfluorgas zersetzen und zurückhalten würden.

Der Luftstrom gelangt nun in die gewogenen Absorptionsapparate *i*, *k* und *l*. Die U-Röhrchen haben 10 bis 12 Centimenter Schenkellänge und etwa 12 Mm. Weite. *i* enthält in dem dem Gasstrome zugewandten Schenkel, zwischen Baumwollpfropfen, mit Wasser befeuchtete Bimssteinstückchen, in der unteren Biegung und der Hälfte des andern Schenkels Natronkalk, im oberen Theile des zweiten Schenkels, zwischen Baumwollpfropfen, geschmolzenes Chlorcalcium. Das mit der Füllung versehene Rohr wiegt ungefähr 40 bis 50 Grm. — Zur Ergänzung der Absorption dient das halb mit Natronkalk und halb mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhrchen *k* und zur Aufnahme des durch die bedeutende Menge schwefelsäuretrockner Luft aus den Absorptionsröhren entführten kleinen Wasserquantums das Röhrchen *l*, welches in der unteren Biegung mit concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasstückchen enthält. — Durch diese Absorptionsröhren wird alles Kieselfluorgas, alle von Kieselfluorwasserstoffsäure aus dem Natronkalk möglichenfalls entbundene Kohlensäure und aller fortgeführte Wasserdampf zurückgehalten, und es gelangt daher nur die hiervon befreite Luft und zwar durch das nicht gewogene Schutzrohr *m* ins Freie. Dieses letztere enthält in dem *l* zugewandten Schenkel Chlorcalcium, im andern Natronkalk. — Lange Kautschukschläuche sind an dem Apparat zu vermeiden und die nothwendigen kleinen Stückchen sind vor dem Gebrauch auszuwaschen und wieder zu trocknen.

Nachdem der Apparat hergerichtet und auf luftdichten Schluss ge-

prüft ist, bringt man in den Kolben *e* so viel der höchst fein zerriebenen, von kohlensauren Salzen freien (§. 166. 8.) Substanz, dass die Menge des auftretenden Fluorkiesels wo möglich nicht unter 0,1 Grm. beträgt, nachdem man dazu auf jeden Theil vermutheten Fluormetalls 10 bis 15 Thle. feines, an der Luft stark ausgeglühtes Quarzpulver gemischt hat, fügt 40 bis 50 CC. reine concentrirte Schwefelsäure zu und schaltet dann die Zersetzungsflasche zwischen *d* und *g* ein. Man etablirt jetzt einen mässigen Luftstrom, dessen Blasen dicht am Boden der Zersetzungsflasche austreten, erhitzt die Eisenplatte, schüttelt *e* öfters um und steigert die Temperatur ganz allmählich, bis das Thermometer in *f* 150 bis 160° C. zeigt. Die beginnende Zersetzung lässt sich nicht allein daran erkennen, dass in der erhitzten Flüssigkeit Gasblasen, namentlich am Flüssigkeitsrande, sichtbar werden, sondern auch an der Ausscheidung von Kieselsäurehydrat im Rohre *i*. Sobald die Gasblasen am Flüssigkeitsrande, welche man durch Umschwenken zum Verschwinden bringt, sich nicht mehr erneuern, was bei kleinen Mengen von Fluormetall (0,1 Grm.) nach einer Stunde, bei grösseren (1,0 Grm.) nach 2 bis 3 Stunden der Fall zu sein pflegt, entfernt man die Lampe unter der Eisenplatte, unterbricht auch den Luftstrom nach einiger Zeit, nimmt die gewogenen Absorptionsröhrchen *i*, *k* und *l* heraus und verbindet, während man dieselben wägt, *h* mit *m* durch eine Glasröhre. Nach dem Wägen schaltet man die Röhren wieder ein, erhitzt neuerdings auf 150 bis 160° C., stellt den Luftstrom her, lässt den Versuch $^1/_2$ bis 1 Stunde weiter gehen, unterbricht denselben dann wie zuvor und wägt *i*, *k* und *l* wiederum. Zeigt sich keine oder keine nennenswerthe Gewichtszunahme mehr, so ist die Analyse beendigt, zeigt sich dagegen eine solche, so muss sie fortgesetzt werden, bis dies Ziel erreicht ist.

Berechnet man nun die Zunahme der Absorptionsröhren ohne Weiteres als Kieselfluor, so macht man einen kleinen Fehler, welcher daher rührt, dass Luft aus dem Freien, auch wenn sie nur mit kurzen ausgewaschenen Kautschukschlauchstücken in Berührung kommt, beim Streichen durch erhitzte Schwefelsäure doch immer Spuren von Kohlensäure und schwefliger Säure liefert. Man muss daher eine kleine Correction anbringen und nach meinen Ermittelungen für jede Stunde, während welcher Luft (und zwar ungefähr 6 Liter) durch die erhitzte Schwefelsäure strich, 0,001 Grm. von der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate in Abzug bringen. Die so sich ergebenden Resultate sind sehr zufriedenstellend und weichen von der Wahrheit höchstens um wenige Milligramme ab.

b. Anderweitige Bestimmung des auftretenden Kieselfluors.

α. Methode von Wöhler (dieselbe ist nur anwendbar, wenn die Substanz durch Schwefelsäure leicht zerlegt wird, und wenn die Menge des Fluors gross ist). Man bringt die Verbindung in höchst fein gepul-

vertem Zustande und — wenn erforderlich — innig gemengt mit 10 bis 15 Thln. ausgeglühtem Quarzpulver in einen kleinen Kolben, übergiesst sie mit reinem Schwefelsäurehydrat, verschliesst den Kolben rasch mit einem Kork, in den eine kleine mit wasserfreiem Chlorcalcium (besser wohl halb mit wasserfreiem Chlorcalcium, halb mit wasserfreiem Kupfervitriol-Bimsstein) gefüllte Röhre eingepasst ist, wägt den ganzen Apparat möglichst schnell, erwärmt ihn dann, bis keine Dämpfe von Fluorkiesel mehr entweichen, entfernt die letzten Antheile des noch im Kölbchen befindlichen Gases mit der Luftpumpe, lässt erkalten und wägt. Der Gewichtsverlust des Apparates gibt die Menge des entwichenen Kieselfluors an.

β. In Betreff der Methode von F. v. Kobell*) und Zalesky**), welche die Menge des Fluors aus der Gewichtsabnahme böhmischen Glases von bekannter Zusammensetzung ermitteln lassen, verweise ich auf die Quellen und bemerke nur, dass die Richtigkeit der so zu erhaltenden Resultate noch directer Beweise bedarf.

Vierte Abtheilung

der ersten Gruppe der Säuren.

Kohlensäure, Kieselsäure.

§. 139.

1. Kohlensäure.

I. Bestimmung.

a. *In einem Gemenge von Gasen.*

Man misst die Gase, nachdem man sie mittelst einer Chlorcalciumkugel vollständig getrocknet oder nach §. 16 mit Feuchtigkeit gesättigt hat, in einer graduirten Röhre über Quecksilber genau ab, schiebt dann eine Kugel von Kalihydrat***), welche man mit Hülfe einer Pistolenkugelform an einen Platindraht gegossen hat, ein, trägt Sorge, dass das Ende des Platindrahts unter dem Quecksilber bleibt, lässt 24 Stunden oder überhaupt so lange darin, bis keine Verminderung des Gasvolumens mehr erfolgt, zieht dann die Kugel heraus, misst den Gasrückstand,

*) Journ. f. prakt. Chem. 92. 385, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 204.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 205.

***) Kalihydrat von der Formel HO, KO ist zur Darstellung der Kugeln nicht geeignet. Man muss es mit dem vierten Theile seines Gewichtes Wasser in einem Platintiegel zusammenschmelzen, um gut absorbirende Kugeln zu erhalten.

schiebt dieselbe oder eine neue Kalikugel ein und setzt dies fort, bis weitere Absorption nicht erfolgt. Die Kohlensäure ergibt sich, nach Ausführung der erforderlichen Reductionen, aus der Differenz, vorausgesetzt, dass neben der Kohlensäure kein sonstiges durch Kalihydrat absorbirbares Gas vorhanden gewesen ist (vergl. auch §. 12 bis 16 und §. 198). Bei sehr genauen Bestimmungen ist zu beachten, dass die Ausdehnung der Kohlensäure dem Mariotte'schen Gesetze nicht genau folgt (§. 198. β).

Ist die Menge der Kohlensäure sehr gering, so gibt das beschriebene Verfahren keine hinlänglich genauen Resultate. Man kann alsdann häufig eine der Methoden wählen, welche im speciellen Theile, in dem Abschnitte „Analyse der atmosphärischen Luft" zur Bestimmung der darin enthaltenen Kohlensäure empfohlen sind. — Zur Bestimmung der Kohlensäure im Leuchtgase wie im Saturationsgase der Zuckerfabriken sind ausserdem verschiedene besondere Apparate in Vorschlag und Anwendung gekommen und zwar zu ersterem Zwecke namentlich der von Fr. Rüdorff*) und der von Lehmann und H. Wählert**), zu letzterem der von C. Scheibler***) und der von C. Stammer†). Ausser diesen maassanalytischen Verfahrungsweisen kann öfters auch die von mir ermittelte gewichtsanalytische Methode zur Analyse von Gasgemengen††) mit grossem Vortheil benutzt werden, welche im speciellen Theile beschrieben werden soll.

b. *In wässeriger Lösung.*

α. Mit Kalkhydrat.

Man bringt in eine etwa 300 CC. fassende Kochflasche 2,5 bis 3 Grm. von kohlensaurem Kalk freies Kalkhydrat†††). Gelingt es nicht, solches zu erhalten, so bestimmt man den Kohlensäuregehalt des Kalkhydrats nach §. 139. II. e. (S. 449), wägt die in die Kochflasche zu bringende Quantität ab und bringt später den Kohlensäuregehalt derselben in Abzug. Man versieht die Kochflasche mit einem guten Kautschukstopfen, tarirt oder wägt sie genau, lässt dann das kohlensaure Wasser unter gelindem Umschwenken einfliessen, bis die Kochflasche zu $^2/_3$ oder $^3/_4$ gefüllt ist und verstopft sofort.

Bei dem Einfliessenlassen muss natürlich alle Sorgfalt angewandt werden, dass kein Kohlensäureverlust stattfinden kann.

*) Poggend. Annal. 125. 71. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 231.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 58.

***) Dingler's polyt. Journ. 183. 306. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 261.

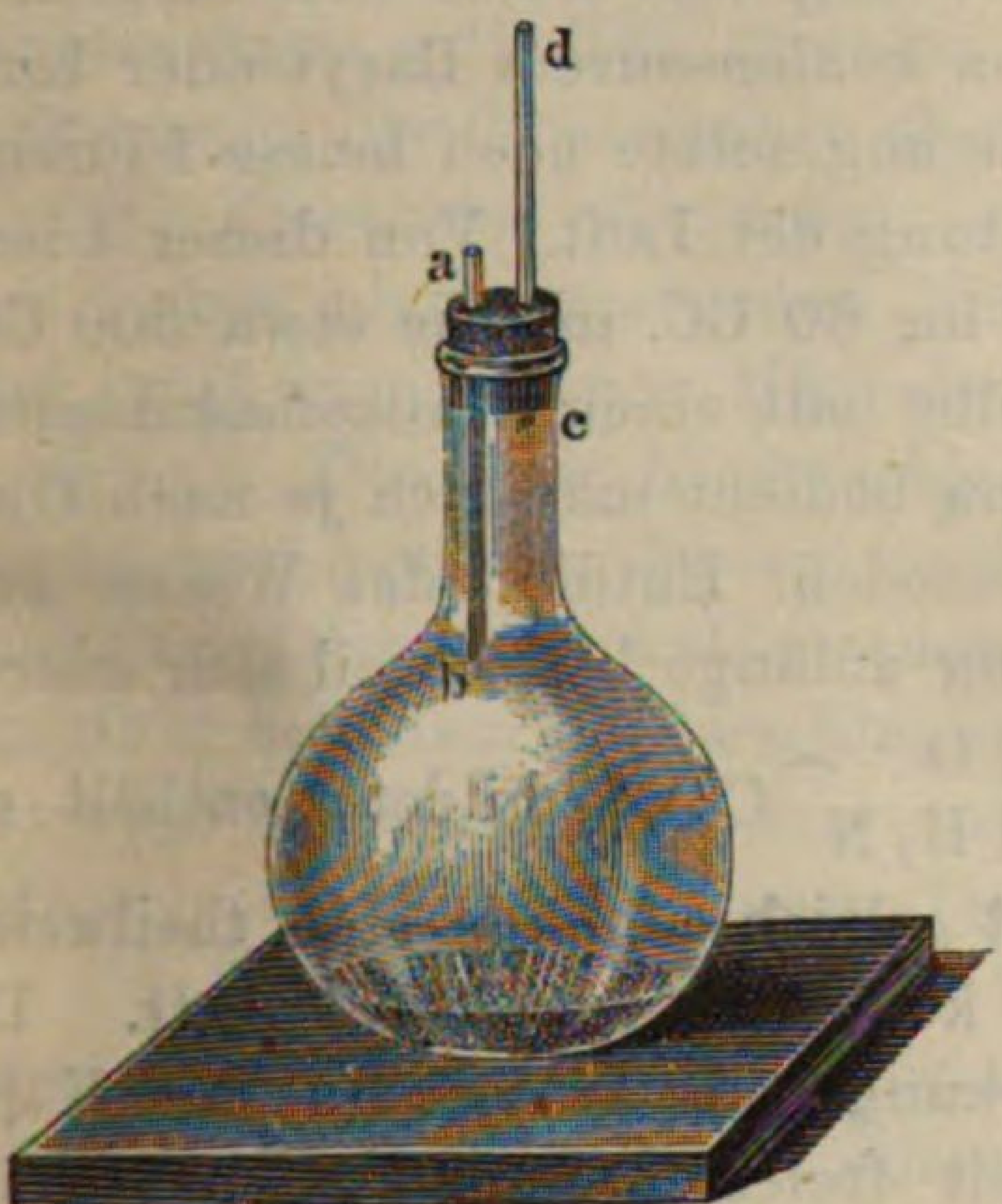
†) Dingler's polyt. Journ. 102. 368. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 231.

††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 343.

†††) Dasselbe bereitet man, indem man frisch gebrannten Kalk mit Wasser in der Art löscht, dass das erhaltene Hydrat trocken und feinpulverig erscheint. Es wird in kleineren Fläschchen aufbewahrt, deren Stopfen man mit Siegellack überzieht.

Ergiesst sich das Wasser aus einer Röhre, so lässt man es einfach einfliessen, — befindet es sich in einem Kruge oder einer Flasche, so kühlt man es auf + 4° C. ab und entnimmt das Wasser mittelst eines Hebers*), — kommt es in einem Bassin oder Schachte zu Tag, so versieht man die Flasche mit einer Füllvorrichtung, wie sie Fig. 89 zeigt, und taucht den Apparat so ein, dass die obere Oeffnung der Röhre *a b* unter den Wasserspiegel kommt. Während dann das kohlensaure Wasser durch diese Röhre eintritt und seine Kohlensäure sofort von dem Kalk gebunden wird, entweicht die Luft aus der Flasche durch *c d*. — Wasser, welche nicht sehr reich an freier Kohlensäure sind, kann man auch mittelst eines Stechhebers dem Bassin oder Schachte entnehmen.

Fig. 89.



Man wägt jetzt die Kochflasche sammt ihrem Stopfen wieder und erfährt so die Menge des eingeflossenen Wassers. Keine Art des Abmessens lässt jeden Kohlensäureverlust mit derselben Sicherheit vermeiden und bietet gleiche Genauigkeit in Betreff der Quantitätsbestimmung des Wassers.

Liegt zwischen dem Einfüllen des Wassers und der Bestimmung der Kohlensäure im Niederschlage eine etwas längere Zeit, so geht der anfangs entstandene amorphe kohlensaure Kalk von selbst in krystallinischen über; beabsichtigt man aber die Kohlensäurebestimmung im Niederschlage bald nach dem Einfüllen vorzunehmen, so erhitzt man die Kochflasche zunächst unter zeitweisem Lüften des Stopfens eine Zeit lang auf dem Wasserbade, um den Uebergang des amorphen kohlensauren Kalks in krystallinischen zu beschleunigen. Man filtrirt jetzt, ohne den Niederschlag aufzuschütteln, die klar abgesetzte Flüssigkeit bis auf einen geeigneten Rest durch ein kleines faltiges Filter ab, was in sehr kurzer Zeit beendigt ist, wirft darauf ohne irgend auszuwaschen das Filterchen in die Kochflasche, in welcher sich der Niederschlag und der Rest der Flüssigkeit befindet und bestimmt die Kohlensäure nach II. e. — Dieses Verfahren, welches ich seit etwa 10 Jahren bei allen Mineralwasseranalysen angewendet habe, zeichnet sich bei grosser Einfachheit durch ganz zuverlässige und genaue Resultate aus**). — Enthält das kohlensaure Wasser doppelt kohlensaures Alkali, so bringt man ausser

*) Giesst man aus dem Kruge direct in die Flasche, so kommt sehr leicht ausser dem kohlensauren Wasser auch noch kohlensaures Gas in letztere.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 49. und 341.

dem Kalkhydrat eine zur Zersetzung des kohlensauren Alkalis genügende Menge Chlorcalcium in die zu füllende Kochflasche.

β. Mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammon.

Man versetzt Chlorbaryum oder Chlorcalciumlösung*) mit überschüssiger Ammonflüssigkeit, erhitzt die Mischung eine kurze Zeit lang zum Kochen, wobei sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt oder Kalk abzuscheiden pflegt, und filtrirt die klar abgesetzte noch heisse Flüssigkeit rasch und unter möglichster Abhaltung der Luft. Von dieser frisch bereiteten Lösung bringt man etwa 50 bis 80 CC. in eine etwa 300 CC. fassende Kochflasche und versieht dieselbe mit einem Kautschukstopfen. Beim Einfüllen des kohlensauren Wassers bedient man sich je nach Umständen einer der in α. angegebenen Methoden. Enthielt das Wasser nur freie Kohlensäure, so bleibt die Mischung anfangs klar, weil sich zuerst nur carbaminsaures Ammon $\left(NH_4O,\ C\left\{\begin{matrix} O \\ H_2N \end{matrix}\right.\frown CO_2\right)$ bildet, enthält es aber auch kohlensaure Salze, so findet gleich anfangs eine theilweise Fällung von kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt statt. Da das carbaminsaure Ammon bei Einwirkung von Wasser in der Kälte nur allmählich**) und bei Anwesenheit freien Ammoniaks besonders langsam***) von statten geht, so muss die Flüssigkeit auf passende Weise erhitzt werden, um alle Kohlensäure in Form von kohlensaurem Kalk oder Baryt zu fällen. Die richtigste Art des Erhitzens ist nach meinen Versuchen†) die, dass man die Kochflasche, welche man zweckmässig durch einen Bleiring niederhält, in ein hohes mit Wasser gefülltes Gefäss stellt und das Wasser zum Sieden erhitzt. Der Inhalt der Kochflasche nimmt dabei eine Temperatur von 98° C. an und die Fällung ist nach etwa anderthalb- bis zweistündigem Erhitzen eine vollständige. Schwächere Erhitzung führt nur nach längerer Zeit zum Ziel, wallendes Sieden aber ist gänzlich zu vermeiden, weil sich bei solchem durch die Einwirkung des Chlorammoniums auf die kohlensaure alkalische Erde kohlensaures Ammon verflüchtigt. Mit dem Inhalte der richtig erhitzten Kochflasche verfährt man alsdann nach einer der folgenden Methoden.

aa. *Gewichtsanalytische Bestimmungsweise.* Man giesst nach dem Erkalten die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rasch durch ein dem Luftzutritt möglichst abzuschliessendes Filter ab, füllt das Glas mit Wasser, dem man einige Tropfen kohlensäurefreien Ammons zuge-

*) Erstere ist vorzuziehen, wenn man später nach aa., letztere wenn man nach bb. verfahren will.

) Vergl. meine Abhandl. über diesen Gegenstand in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 321. *) Vergl. die Abhandl. von Edw. Divers, Journ. of the chem. soc. of London. New ser. Vol. 8. 359. †) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 50.

fügt hat, verstopft, schüttelt auf, lässt wieder absitzen, giesst aufs Neue ab, wiederholt dieses Auswaschen durch Decantation noch einmal, bringt sodann den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn aus, bis das zuletzt ablaufende Waschwasser mit saurer Silberlösung klar bleibt, trocknet ihn, glüht gelinde und wägt (§. 101. 2. a.). Aus der Menge des kohlensauren Baryts ergibt sich die der Kohlensäure, vorausgesetzt, dass in der Lösung von durch Ammon und Chlorbaryum fällbaren Substanzen nur Kohlensäure enthalten gewesen ist. War letzteres nicht der Fall, enthält somit der kohlensaure Baryt kohlensauren Kalk, phosphorsauren Baryt, Eisenoxyd oder dergl., so bestimmt man in dem gelinde geglühten, aber nicht gewogenen Niederschlage die Kohlensäure nach einer der in II. angegebenen Methoden, z. B. nach II. c. (Schmelzen mit Boraxglas). Das vom Niederschlage so viel als möglich getrennte Filter verbrennt man am besten zu Asche und fügt diese, nachdem man sie mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon befeuchtet und wieder gelinde geglüht hat, dem Niederschlage bei. Ist dessen Menge sehr bedeutend, so wägt man ihn besser erst im Ganzen und bestimmt dann die Kohlensäure in einem abgewogenen Theil des gleichförmig gemengten Pulvers.

Sollten aus dem Glase die letzten Theilchen des Niederschlages mechanisch nicht zu entfernen sein, so löst man sie — nachdem das Glas völlig ausgewaschen — in ein wenig verdünnter Salzsäure, fällt mit kohlensaurem Natron und filtrirt den entstandenen geringen Niederschlag auf einem kleinen besonderen Filterchen ab, welches dann mit dem anderen grösseren zu verbrennen ist.

bb. *Maassanalytische Bestimmungsweise.* Man filtrirt ab wie in aa., doch braucht man den Niederschlag nicht ganz aufs Filter zu bringen, es können vielmehr die in der Kochflasche haftenden Theile in dieser durch Decantation ausgewaschen werden. Das Auswaschen mit Wasser, dem man einige Tropfen Ammonflüssigkeit zugefügt hat, ist fortzusetzen, bis das Filtrat mit saurer Silberlösung völlig klar bleibt. Man stellt nun den das Filter enthaltenden Trichter auf die Kochflasche, in welcher der Niederschlag zuerst enthalten war, durchbohrt die Spitze des Filters und spritzt den wohl ausgewaschenen Niederschlag in die Flasche. Das Filter breitet man schliesslich auf einer Glasplatte aus und spritzt die noch anhaftenden Theilchen ebenfalls in die Flasche, was leicht und vollständig gelingt. Da der Niederschlag, selbst wenn man ihn mit ammonfreiem Wasser vollkommen ausgewaschen hat, noch geringe Mengen Ammoniak zurückhält, so erhitze man, um dieses auszutreiben, den Inhalt der Flasche eine halbe Stunde lang zum gelinden Sieden. Jetzt fügt man etwas Lackmustinctur hinzu und lässt dann aus einer Quetschhahnbürette Normal- (oder nach Umständen Zehntel-Normal-) Salpetersäure oder Salzsäure zufliessen, bis die Flüssigkeit deutlich roth geworden, treibt die Kohlensäure durch Erhitzen aus und setzt dann titrirte Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Nachdem die Cubikcentimeter der Säure und des Natrons notirt sind, lässt

man wieder etwa 1 CC. Säure zufliessen, erhitzt zum Kochen und setzt neuerdings Natronlauge zu bis blau. Dies kann man mehrmals wiederholen. Zieht man das der zugesetzten Natronlauge entsprechende Säurevolumen von dem überhaupt zugesetzten Säurevolumen bei jedem einzelnen Versuche ab, so erfährt man die Säuremenge, welche aus dem kohlensauren Kalk oder Baryt die Kohlensäure ausgetrieben hat und letzterer äquivalent ist. Die Einzelnheiten dieses Verfahrens siehe §. 223. Da sich zuweilen der Lackmusfarbstoff mit aus dem Niederschlage ausgeschiedener Kieselsäure niederschlägt, so ist man öfters genöthigt, nochmals etwas Lackmustinctur zuzufügen. Sollte man auch hierdurch nicht sicher zum Ziele kommen, so setzt man Natronlauge zu, bis die Endreaction fast erreicht ist, liest deren Stand in der Bürette ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt, nimmt die Hälfte des ganzen Volumens von dem klaren Filtrat, fügt ganz vorsichtig Natronlauge zu bis blau, verdoppelt die Menge der hierzu erforderlichen und zählt sie der zuerst verbrauchten zu. Dass man die eben eintretende alkalische Reaction anstatt mittelst Lackmus auch durch Curcumapapier etc. nach einer der in *γ.* beschriebenen Methoden ermitteln kann, versteht sich von selbst.

Die in *β.* angeführten Methoden liefern nur dann gute Resultate, wenn man mit grosser Sorgfalt die vielen Fehlerquellen vermeidet, welche die Genauigkeit beeinträchtigen können. Häufig werden zu hohe Resultate erhalten, weil die klare Mischung von Chlorcalcium und Ammon noch oder wieder carbaminsaures Ammon enthält, weil beim Abfiltriren Kohlensäure aus der Luft angezogen wird, und bei bb. namentlich, wenn man versäumt, das dem Niederschlag innig anhaftende Ammoniak durch längeres Kochen zu entfernen. — Diese das Resultat erhöhenden Umstände werden theilweise dadurch compensirt, dass die kohlensauren alkalischen Erden in der Chlorammonium enthaltenden Flüssigkeit und dem Waschwasser nicht absolut unlöslich sind. — Erhitzt man die Mischung des kohlensauren Wassers mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum und Ammon nicht so wie angegeben, so können hierdurch, wie ich oben bereits bemerkt habe, die Resultate zu niedrig ausfallen, sei es, dass man durch ungenügendes Erhitzen das carbaminsaure Ammon nicht völlig zersetzt, sei es, dass man durch wallendes Kochen kohlensaures Ammoniak ausgetrieben hat.

γ. Nach Pettenkofer*).

Das Princip dieses einfachen und rasch ausführbaren Verfahrens besteht darin, dass man zu einer gemessenen Menge titrirten Kalkwassers

*) Buchner's neues Repert. 10. 1. — Journ. f. prakt. Chem. 82. 32. Ferner Annal. d. Chem. u. Pharm. II. Supplementb. S. 1. — Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 92.

oder Barytwassers das kohlensaure Wasser in einem Verhältnisse bringt, dass Kalk, beziehungsweise Baryt, vorwaltet. Nach vollständiger Abscheidung des kohlensauren Kalkes oder Baryts bestimmt man in einem aliquoten Theil der Flüssigkeit den Kalk- oder Baryt-Ueberschuss durch Titriren mit Oxalsäure, berechnet denselben aufs Ganze, findet aus der Differenz den durch Kohlensäure gefällten Kalk oder Baryt und somit auch die ihm äquivalente Kohlensäure.

Enthält ein Wasser nur freie Kohlensäure, so hat man bei der Bestimmung — sofern man Kalkwasser anwendet — bloss zu beachten, dass der sich bildende kohlensaure Kalk anfangs, so lange er amorph ist, in Wasser sehr merklich löslich ist und demselben alkalische Reaction ertheilt. Man kann daher erst dann den ungefällt gebliebenen Kalk titriren, wenn sich der entstandene kohlensaure Kalk krystallinisch ausgeschieden hat, was — wenn man nicht auf 70° bis 80° erwärmt — erst nach 8 bis 10stündigem Stehen der Fall ist. — Aus diesem Grunde wendet man daher meistens lieber Barytwasser an (vergl. Bestimmung der Kohlensäure in der amorphärischen Luft am Ende des speciellen Theiles).

Enthält dagegen ein Wasser kohlensaures Alkali oder ein anderes Alkalisalz, dessen Säure Kalk oder Baryt fällen würde, so muss zu deren Zersetzung zunächst etwas neutral reagirende Chlorcalciumlösung oder Chlorbaryumlösung zugefügt werden. Dieser Zusatz beseitigt auch die aus Anwesenheit von freiem Alkali im Kalk- beziehungsweise Barytwasser oder von kohlensaurer Magnesia im kohlensäurehaltigen Wasser hervorgehenden Uebelstände, welche darin bestehen, dass oxalsaures Alkali oder oxalsaure Magnesia mit kohlensaurem Kalk, welcher in der zu titrirenden Flüssigkeit selten ganz fehlt, sich zu oxalsaurem Kalk und kohlensaurem Alkali oder kohlensaurer Magnesia umsetzen, welche letzteren natürlich wiederum Oxalsäure in Anspruch nehmen.

Bei Gegenwart von Magnesiasalzen in dem kohlensauren Wasser muss, um die Fällung der Magnesia zu verhüten, ausserdem etwas Salmiak zugesetzt werden, dann aber darf man das Krystallinischwerden des kohlensauren Kalkes nicht durch Erwärmen beschleunigen, weil sich dabei Ammoniak verflüchtigt.

Man beginnt die Bestimmung damit, dass man die Relation zwischen dem Kalkwasser oder Barytwasser und der Oxalsäurelösung (welche Pettenkofer durch Auflösen von 2,8636 Grm. reiner, weder verwitterter noch feuchter krystallisirter Oxalsäure zu 1 Liter, also von der Stärke bereitet, dass 1 CC. 1 Milligr. Kohlensäure ausfällt) feststellt. Es geschieht, indem man von der Oxalsäurelösung zu 45 CC. Kalkwasser oder Barytwasser aus einer Quetschhahnbürette so lange zusetzt, bis die alkalische Reaction eben verschwunden ist. Der Versuch wird in einem Kölbchen vorgenommen, welches man beim Umschütteln mit dem Daumen verschliesst. Das Ende erkennt man mittelst empfindlichen Cur-

cumapapiers *). Man hört mit dem Zusatze der Oxalsäure auf, sobald ein Tropfen, mit dem Glasstabe auf das Curcumapapier gebracht, keinen braunen Ring mehr veranlasst. Durch den ersten Versuch erfährt man die Relation fast, durch einen zweiten, bei dem man erst gegen Ende anfängt zu prüfen, ganz genau. — Soll nun ein kohlensaures Wasser, z. B. ein Brunnenwasser, geprüft werden, so bringt man 100 CC. in einen Glaskolben, versetzt mit 3 CC. einer neutralen, nahezu gesättigten Chlorcalcium- beziehungsweise Chlorbaryum- und mit 2 CC. einer gesättigten Salmiaklösung, fügt 45 CC. des titrirten Kalk- oder Barytwassers zu, verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstopfen, schüttelt und lässt 12 Stunden lang stehen. Der flüssige Inhalt des Kolbens beträgt somit 150 CC. Von der klar abgesetzten Flüssigkeit **) nimmt man mit einer Pipette zweimal je 50 CC. heraus und bestimmt in der ersten Portion den noch freien Kalk, beziehungsweise Baryt, mittelst Oxalsäure annähernd, in der zweiten genau. Man multiplicirt die beim letzten Versuche verbrauchten Cubikcentimeter mit 3 und zieht das Product von den Cubikcentimetern Oxalsäurelösung ab, welche 45 CC. Kalk- oder Barytwasser entsprechen. Die Differenz ist äquivalent dem durch Kohlensäure gefällten Kalk oder Baryt, und jeder Cubikcentimeter entspricht 1 Milligramm Kohlensäure.

Die Methode ist bequem, gut und namentlich für verdünnte kohlensaure Wasser zu empfehlen. Auch bei Verwendung von Barytwasser muss man, wenn sich in der Flüssigkeit Gyps oder kohlensaurer Kalk findet, wie dies z. B. bei Brunnenwassern fast immer der Fall ist, den Uebergang des entstehenden amorphen kohlensauren Kalkes in krystallischen abwarten, bevor man titrirt (K. Knapp ***), und es bietet daher in solchen Fällen das Barytwasser nicht die Vortheile, welche es bei Auflösungen von Kohlensäure in reinem Wasser dem Kalkwasser gegenüber auszeichnen.

Man erkennt leicht, dass man in Wassern, welche kohlensaure Salze enthalten, nach der Pettenkofer'schen Methode alle Kohlensäure erfährt, welche nicht an Basen zu einfach-kohlensauren Salzen gebunden

*) Zur Bereitung eines zum gedachten Zwecke geeigneten Curcumapapieres muss Fliesspapier verwendet werden, welches in seiner Asche keinen kohlensauren Kalk hinterlässt, am besten gutes sogenanntes schwedisches Filtrirpapier. — J. Gottlieb (Journ. f. prakt. Chem. 107. 488. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 251) zieht wässerige Lackmustinctur als Indicator vor. Er bereitet sie aus erst mit Weingeist erschöpftem Lackmus und wendet sie bei starker Verdünnung an. — E. Schulze und M. Märcker (Zeitsch. f. analyt. Chem. 9. 334.) bedienen sich als eines nach ihren Erfahrungen zu diesem Zwecke besonders geeigneten Indicators des Corallins oder der Rosolsäure. Die alkoholische Lösung wird mit Kalilauge vorsichtig neutralisirt und von dieser Tinctur einige Tropfen zugesetzt. — F. Schulze (Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 292) empfiehlt weingeistige Curcumatinctur.

**) Filtriren durch ein Papierfilter ist unstatthaft (A. Müller, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 84.).

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 158. 112. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 361.

ist, d. h. also, wie man sich bei Mineralwasseranalysen auszudrücken pflegt, die freie und halbgebundene Kohlensäure.

II. Trennung der Kohlensäure von den Basen und Bestimmung derselben in Salzen.

a. *Bestimmung in neutralen kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden.*

Enthalten die Salze sicher 1 Aeq. Kohlensäure auf 1 Aeq. Basis, und ist kein weiteres Säure abstumpfendes Salz zugegen, so kann man die Menge der Basis alkalimetrisch bestimmen (§. 219. 220. 223) und für je 1 Aeq. derselben 1 Aeq. Kohlensäure in Rechnung bringen.

b. *Trennung von Basen, welche beim Glühen ihre Kohlensäure leicht und vollständig verlieren.*

Z. B. kohlensaures Zink-, Cadmium-, Blei-, Kupfer-Oxyd, kohlensaure Magnesia etc.

α. Von wasserfreien. Man erhitzt die abgewogene Substanz in einem Platintiegel (bei Cadmium- und Bleioxyd in einem Porzellantiegel) zum Glühen und setzt dasselbe fort, bis der Rückstand constantes Gewicht zeigt. Man erhält begreiflicher Weise sehr genaue Resultate. — Bei Substanzen, welche an der Luft erhitzt Sauerstoff aufnehmen, nimmt man das Erhitzen in einer Kugelröhre vor, durch welche trockne Kohlensäure geleitet wird. — Der Kohlensäuregehalt des Salzes ergibt sich aus dem Verlust.

β. Von wasserhaltigen. Man glüht die Substanz in einer Kugelröhre, durch welche man wohlgetrocknete Luft oder — sofern oxydable Substanzen vorhanden sind — Kohlensäure leitet und die man mittelst eines gut schliessenden getrockneten Korkes mit einer Chlorcalciumröhre in Verbindung setzt. — Während des Glühens erhält man das hintere Ende der Kugelröhre mittelst einer kleinen Lampe so heiss, dass sich daselbst Wasser nicht verdichten kann, hütet sich aber wohl, den Kork zu verbrennen. — Der Gewichtsverlust der Röhre gibt Wasser + Kohlensäure, die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres das Wasser an; somit ist die Differenz gleich der Kohlensäure. Statt des Kugelrohres kann man auch eine etwas weitere Glasröhre nehmen und die Substanz in einem Schiffchen, welches vorher und nachher gewogen wird, in die Röhre schieben.

c. *Von allen Basen ohne Ausnahme, wenn die Verbindungen wasserfrei sind.*

Man schmelzt Boraxglas in einem gewogenen Platintiegel, lässt im Exsiccator erkalten, wägt, bringt dann die wohlgetrocknete Substanz in den Tiegel und wägt wieder. Man erfährt so sowohl das Gewicht der kohlensauren Verbindung, als das des Boraxglases. Man sorge, dass jenes zu diesem etwa im Verhältnisse 1 : 4 steht. Man erhitzt jetzt bei allmäh-

lich gesteigerter Hitze zuletzt zum Rothglühen und erhält darin, bis der Inhalt des Tiegels ruhig fliesst. Nach dem Erkalten wägt man. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure. Resultate sehr genau (Schaffgotsch).

Man beachte, dass man Boraxglas sehr wohl, ohne dass Verflüchtigung eintritt, 1/4 bis 1/2 Stunde bei Rothglühhitze im Schmelzen erhalten kann, dass man aber bei höherer Temperatur (beim Glühen über dem Gasgebläse) schon in wenigen Minuten merklichen Verlust erleidet *). Ein Zurückbleiben von einigen Kohlensäurebläschen in der schmelzenden Masse ist auf das Resultat ohne Einfluss.

Anstatt des Boraxglases kann man sich auch des geschmolzenen sauren chromsauren Kalis zur Austreibung der Kohlensäure bedienen. Man nimmt etwa 5 Thle. auf 1 Thl. des kohlensauren Salzes (H. Rose **). Man muss alsdann schwach und sehr vorsichtig erhitzen, sonst erleidet das Salz an und für sich Gewichtsverlust ***). Aus kohlensauren Alkalien lässt sich die Kohlensäure auch durch starkes Erhitzen mit geglühter Kieselsäure austreiben (H. Rose †).

d. *Von allen Basen ohne Ausnahme* (*Bestimmung aus dem Gewichtsverluste*).

aa. Wenn die Basen, an welche die Kohlensäure gebunden ist, mit Schwefelsäure lösliche Salze bilden.

Man bedient sich alsdann zweckmässig des in Fig. 90 abgebildeten Apparates, dessen Einrichtung aus der Zeichnung ohne Weiteres verständlich ist. Die Grösse der Kölbchen richtet man nach der Tragkraft der zu Gebote stehenden Wage ein. *B* kann kleiner sein als *A*. Die Röhre *a* ist an ihrem Ende *b* durch ein Wachskügelchen oder durch ein ganz kleines Stückchen Kautschukschlauch, in dessen anderer Oeffnung ein kurzes Stückchen Glasstab steckt, verschlossen. Ihr anderes Ende, sowie die Enden der Röhren *c* und *d* sind offen. Das Kölbchen *B* ist mit von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs wie von schwefliger Säure freier concentrirter Schwefelsäure fast zur Hälfte angefüllt. Die Glasröhren müssen in den Kautschuk- oder Korkstopfen und diese in den Kölbchen völlig luftdicht schliessen. Man bringt in das Kölbchen *A* die abgewogene Substanz, füllt das Kölbchen zu 1/3 mit Wasser an, drückt den Kork

Fig. 90.



*) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 65. **) Pogg. Annal. 116. 131. ***) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 183. †) Pogg. Annal. 116. 686.

ein und bringt den Apparat auf der Wage ins Gleichgewicht. Man saugt nunmehr mittelst eines kleinen Kautschukschlauches aus *d* ein paar Blasen Luft aus. Hierdurch wird auch in *A* die Luft verdünnt, und die Schwefelsäure in *B* steigt in der Röhre *c* auf. Man beobachtet, ob ihr Höhestand sich längere Zeit gleich bleibt, und verschafft sich dadurch die Ueberzeugung, dass der Apparat luftdicht schliesst. Man saugt jetzt etwas mehr Luft aus *d*, und veranlasst hierdurch, dass ein Theilchen der Schwefelsäure nach *A* herüberfliesst. Das daselbst befindliche kohlensaure Salz wird durch dieselbe zersetzt, und die entbundene Kohlensäure entweicht, beim Durchstreichen durch die concentrirte Schwefelsäure in *B* vollkommen getrocknet, aus *d*. Wenn die Entwickelung nachlässt, veranlasst man durch vorsichtiges Aussaugen von Luft aus *d* ein erneuertes Hinüberfliessen der Säure und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zerlegt ist. Man lässt jetzt durch stärkeres Aussaugen eine grössere Menge Schwefelsäure nach *A* herüberfliessen, so dass dessen Inhalt sich sehr stark erhitzt, öffnet, wenn keine Gasblase mehr kommt, den Verschluss auf *a*, und saugt an *d* so lange, bis die letztkommende Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt *). Nach völligem Erkalten bringt man den Apparat wieder auf die Wage und stellt durch zu demselben gelegte Gewichte das Gleichgewicht her. Ihre Summe ist gleich der Menge der in der Substanz enthalten gewesenen Kohlensäure.

Nimmt man die Kölbchen *A* und *B* hinlänglich klein, so lässt sich der Apparat so herstellen, dass er sammt der Füllung nicht mehr als etwa 70 Gramm wiegt und somit auch auf feinen analytischen Wagen abgewogen werden kann. — Die mit diesem — von Will und mir zuerst angegebenen — Apparate zu erhaltenden Resultate sind, wenn die Menge der vorhandenen Kohlensäure nicht allzu gering ist, recht genau. Der Apparat ist — namentlich um ihn leichter zu machen — vielfach abgeändert worden, vergl. die Anmerkung auf Seite 448.

Sind neben den kohlensauren Salzen schwefligsaure oder Schwefelverbindungen anwesend, so beseitigt man deren nachtheiligen Einfluss (Entbindung von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff mit der Kohlensäure) am besten dadurch, dass man zu dem kohlensauren Salz eine zur Zersetzung jener etwas mehr als genügende Menge einer Lösung von gelbem chromsaurem Kali fügt, — sind Chlormetalle zugegen, so bringt man, um dem Entweichen von Chlorwasserstoff vorzubeugen, eine zu deren Zersetzung genügende Menge gelösten schwefelsauren Silberoxyds in das Entwickelungskölbchen, oder man verbindet das Ausgangsrohr *d* mit einem kleinen U förmigen Rohre, welches anfangs mit dem Apparat tarirt und später mit ihm gewogen wird. Dasselbe ist nach dem

*) Bei genauen Versuchen ist es zweckmässig, die Röhre *a* während des Durchsaugens bei *b* mit einem Chlorcalciumrohre zu verbinden. Das Durchsaugen bewerkstelligt man dann auch besser als mit dem Munde mittelst eines Aspirators oder der Wasserluftpumpe.

zweckmässigen Vorschlage Stolba's mit Bimssteinstückchen zu füllen, welche mit einer überschüssigen, concentrirten Kupfervitriollösung bis zum Austreiben aller Luft gekocht, dann getrocknet und bis zur Entwässerung des Kupfervitriols erhitzt worden sind. Das nicht mit *d* verbundene Ende des U förmigen Röhrchens, welches, auch wenn es nur 8 Cm. Schenkelhöhe bei 1 Cm. inneren Durchmesser hat, seinen Zweck vollkommen erfüllt, wird mit einem durchbohrten Stopfen versehen, in dem ein kurzes Glasröhrchen steckt. An diesem saugt man dann mittelst eines Kautschukschlauches statt an *d*.

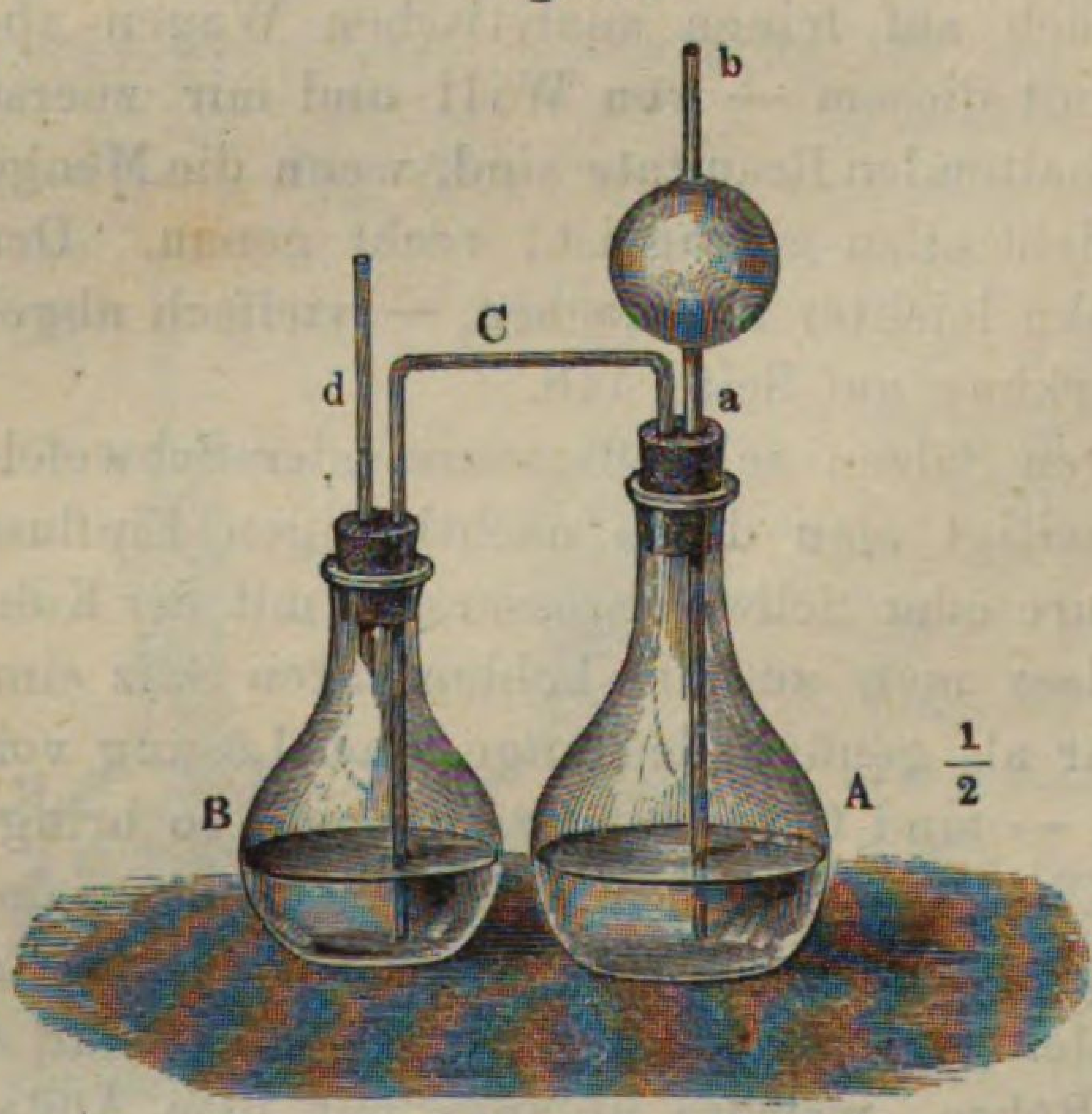
bb. Wenn die Basen mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden.

Man kann in dem Falle die Methode aa. nicht gut anwenden, weil das gebildete unlösliche schwefelsaure Salz, z. B. Gyps, die noch nicht zerlegte Portion der kohlensauren Verbindung theilweise vor der Zerlegung schützt; man ändert daher den Apparat so ab, wie ihn Fig. 91 darstellt.

Die Veränderung betrifft einzig und allein die Röhre *ab*, welche, wie die Figur zeigt, eine eingelöthete Glaskugel enthält und unten in eine feine Spitze ausgezogen ist.

Das Verfahren ist folgendes: In *A* bringt man die abgewogene Substanz nebst Wasser. Die Kugelröhre *ab* enthält verdünnte Salpetersäure (oder, wenn Substanzen vorhanden sein sollten, welche die Salpetersäure zersetzen, wie z. B. Eisenoxydul, Salzsäure von 10 Proc.) und zwar mehr als das kohlensaure Salz zur Zersetzung bedarf; sie wird durch ein bei *b* aufgedrücktes, gut geknetetes Wachskügelchen oder ein Stückchen Kautschukschlauch mit einem eingesteckten Glasstäbchen am Herausfliessen aus der engen Oeffnung gehindert. Die Spitze der Röhre *a* taucht anfangs nicht in das Wasser in *A*. — Nachdem der Apparat auf der Wage ins Gleichgewicht gesetzt ist, dreht man die Röhre *a* vorsichtig herab, so dass die Spitze fast auf den Boden von *A* kommt, lässt alsdann durch momentanes Oeffnen des Wachsstöpfchens oder Herausziehen des Glasstäbchens ein wenig Salpetersäure ausfliessen und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zersetzt ist. Man erhitzt nunmehr den Inhalt von *A* zum beginnenden Sieden, öffnet den Verschluss bei *b*, saugt

Fig. 91.



die Kohlensäure aus dem Apparate, wie in aa. angegeben, und bestimmt nach dem Erkalten die Gewichtsabnahme.

Man sieht auf den ersten Blick, dass man dem Apparate auch eine andere Einrichtung geben kann, dass man z. B. statt mit dem Kölbchen *B* die Röhre *C* mit einem Chlorcalciumrohre oder einer Röhre, die mit schwefelsäuregetränktem Bimsstein oder Asbest gefüllt ist, versehen kann, — dass man ferner die zur Zersetzung bestimmte Substanz in einem anfangs aufrecht stehenden oder an einem eingeklemmten Faden hängenden, nach dem Tariren umzuwerfenden oder einzusenkenden Röhrchen in die im Kölbchen befindliche verdünnte Säure bringen kann, — dass man den Verschluss der Röhre *a* durch einen bei *b* anzubringenden kleinen Quetschhahn bewerkstelligen kann u. s. w. Diese Modificationen ändern, sofern sie mit Ueberlegung vorgenommen werden, die Resultate wenig oder nicht. Einen so von Fr. Mohr modificirten Apparat zeigt Fig. 92.

Fig. 92.



Fig. 93.



Von den verkäuflichen und künstlicheren, aber auch leichteren Apparaten erwähne ich noch den Geissler'schen *), Fig. 93. Derselbe besteht aus zwei Theilen, *AB* und *C*. — *C* ist bei *a* in *A* eingeschliffen, so dass er luftdicht schliesst und doch, zum Behufe der Füllung und Entleerung von *A*, leicht abgenommen werden kann. In *C* befindet sich ein oben und unten offenes Glasrohr *bc*, welches bei *c* in *C* wasserdicht eingeschliffen ist und durch den verschiebbaren Kork *i* in der richtigen Lage erhalten wird. Die übrige Einrichtung des Apparates ersieht man aus der Zeichnung. Der Kork *e* muss luftdicht schliessen, ebenso die Röhre *d* in dem Korke. Die zur Zersetzung bestimmte abgewogene Substanz bringt man in *A*, fügt Wasser zu bis zu dem angedeuteten Stande, und bewegt die Substanz durch Schütteln zur Seite. Man füllt jetzt *C* mit verdünnter Salpetersäure, beziehungsweise 10procentiger Salzsäure, mittelst einer Pipette fast voll, nachdem man zuvor *i* hinaufgedreht hat, ohne *b* zu heben, dreht den Kork wieder herab, setzt *C* in *A* ein, füllt *B* mit reiner concentrirter Schwefelsäure stark zur Hälfte und

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 35.

verschliesst *b* oben mit einem kleinen Wachskügelchen oder einem Stückchen Kautschukschlauch mit eingestecktem Glasstäbchen. Nach dem Wägen vollbringt man die Zersetzung, indem man *b* etwas lüftet und so Säure aus *C* in *A* fliessen lässt. Die Kohlensäure entweicht durch *h* in die Schwefelsäure und verlässt, durch diese getrocknet, bei *d* den Apparat. Wenn die Zersetzung beendigt ist, erhitzt man *A* vorsichtig, bis zum beginnenden Sieden seines Inhaltes, öffnet den Verschluss bei *b* und saugt bei *d* mittelst eines kleinen Schlauches die Kohlensäure aus. Nach dem Erkalten wägt man *).

Ist man veranlasst, das kohlensaure Salz durch Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen, so wählt man zum Trocknen der entweichenden Kohlensäure mit wasserfreiem schwefelsaurem Kupferoxyd überzogene und durchdrungene Bimssteinstückchen, welche nicht allein den Wasserdampf, sondern auch das Chlorwasserstoffgas zurückhalten (Stolba**). In Betreff ihrer Herstellung vergleiche aa. Man füllt damit zweckmässig die beiden Schenkel einer leichten Uförmigen Röhre, deren Grösse dem Zersetzungsapparate angepasst wird. Die Röhre kann dienen, so lange noch ein Drittel ihres Inhaltes ungefärbt geblieben ist.

Verwendet man bei einer der in *d.* bb. beschriebenen Methoden eine gemessene Menge einer titrirten Säure, so lässt sich die Bestimmung der Kohlensäure mit der der Base nach §. 139. II. a. vereinigen, was oft, z. B. bei breiartigen Niederschlägen, vortheilhaft ist. Die titrirte Säure bringt man aus einer Bürette mit feiner Spitze in die Kugelröhre des Apparates Fig. 91, S. 446, nachdem man die Spitze mit etwas Talg verschlossen hat. Nach dem Tariren bringt man den Talg durch Erwärmen zum Schmelzen und beendet alsdann die Operation (Stolba***).

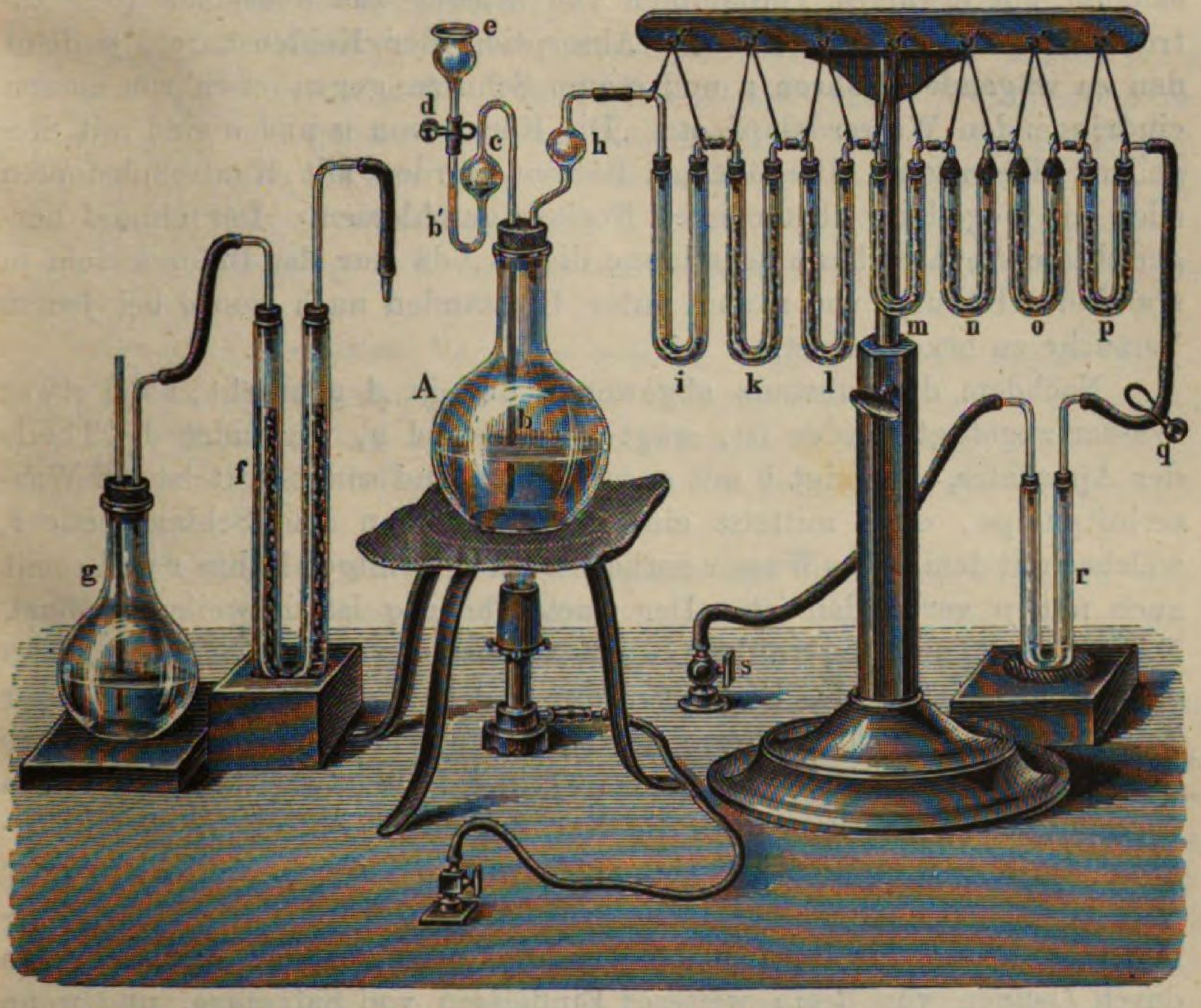
*) Kohlensäureapparate, welche denselben Zweck auf etwas abgeänderte Weise erreichen lassen, sind von H. Rose, Fritzsche, Rogers (s. H. Rose's Handbuch der analyt. Chem. 5. Aufl. II. 806 u. f., 6. Aufl. II. 784), Vohl (Annal. d. Chem. u. Pharm. 66. 247), M. Schaffner (Annal. d. Chem. u. Pharm. 82. 335), Werther (Modification des oben beschriebenen Geissler'schen Apparates, Journ. f. prakt Chem. 61. 99), J. D. Smith (Chem. Gaz. 1855. 201), A. Mayer (Journ. f. prakt. Chem. 67. 63), Th. Simmler (Journ. f. prakt. Chem. 71. 158), Al. Bauer (Briefl. Mittheilung), P. Hart (Chem. Gaz. 1859. 174), C. D. Braun (Dingler's polyt. Journ. 155. 301), E. J. Reynolds (Chem. News 1862. 143), Stolba (Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 368), Ullgren (daselbst 8. 46), Johnson (daselbst 9. 90) Bunsen (daselbst 10. 403) und Anderen beschrieben worden. Das Verfahren Johnson's weicht von dem gewöhnlichen darin ab, dass er den Apparat sammt der Säure vor dem Versuche mit Kohlensäure sättigt und folgeweise nach dem Versuche die Kohlensäure aus der Flüssigkeit und aus dem Apparate nicht entfernt. Dass bei dieser Abänderung des Verfahrens darauf zu achten ist, dass sich während der beiden Wägungen Luftdruck und Temperatur nicht ändern, bedarf kaum der Erwähnung. **) Dingler's polyt. Journ. 164. 128. — Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 368. ***) Journ. f. prakt. Chem. 97. 312. — Zeitschrift f. analyt. Chem. 5. 208. u. 6. 444.

e. *Von allen Basen ohne Ausnahme (Bestimmung aus der Gewichtszunahme eines Absorptionsapparates).*

Dieses Verfahren, früher seltener angewandt, ist namentlich von Kolbe*) sehr empfohlen worden. Ich habe mich bemüht, unter Benutzung aller von G. J. Mulder, Stolba und Kolbe gemachten Erfahrungen, demselben eine möglichst praktische Form zu geben und wende es seit etwa 10 Jahren fast ausschliesslich an. Es zeichnet sich durch die Genauigkeit der Resultate fast vor allen anderen Methoden aufs Vortheilhafteste aus.

Die Einrichtung des von mir gegenwärtig angewandten Apparates ist aus Fig. 94 ersichtlich.

Fig. 94.



A ist die etwa 150 bis 300 CC. fassende, mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossene Entwickelungskochflasche, *b b′* eine zweimal gebogene, bei *c* zu einer Kugel erweiterte Röhre, welche mittelst eines kleinen Kautschukschlauches mit Quetschhahn *d* bald mit dem Trichterchen *e*, bald mit der Natronkalk enthaltenden Röhre *f* verbunden wird, welche ihrerseits mit dem Kalilauge enthaltenden Kochfläschchen *g* verbunden ist. Die in der Mitte mit einer Kugel versehene Röhre *h*

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 119. 130.

ist unten schief abgeschnitten. Das U-förmige Rohr *i*, von 17 cm. Höhe und 16 mm. lichter Weite, enthält nur in der unteren Biegung etwas Chlorcalcium*), von den eben so grossen Röhren *k* und *l* enthält *k* Chlorcalcium, *l* Kupfervitriolbimsstein (S. 446). Von den kleineren Röhren *m*, *n*, *o*, *p*, welche 11 cm. hoch und 12 mm. weit sind, enthält *m* ebenfalls Chlorcalcium, während die Röhren *n* und *o* zu $^5/_6$ mit grobkörnigem Natronkalk (etwa 20 Grm.) und gegen das äussere Ende hin zu $^1/_6$ mit grobkörnigem Chlorcalcium gefüllt sind; *p* enthält im äusseren Schenkel Natronkalk, im inneren, *o* zugewandten aber Chlorcalcium. — *i*, *k*, *l* und *m* dienen dazu, die Kohlensäure von Wasserdampf und Chlorwasserstoff zu befreien, *n* und *o* nehmen durch ihren Natronkalk die Kohlensäure vollständig auf und verhindern durch ihr Chlorcalcium ein etwaiges Verdampfen von Wasser aus denselben (der Natronkalk erwärmt sich bei der Absorption der Kohlensäure), *p* dient den zu wägenden Röhren *n* und *o* zum Schutze gegen etwa von aussen eindringenden Wasserdampf etc. Die Korke von *n* und *o* sind mit Siegellack überzogen. Die übrigen Röhren werden mit Kautschukstopfen oder mit Siegellack überzogenen Korken geschlossen. Der einmal hergerichtete Apparat kann sehr lange dienen, da nur das Chlorcalcium in *i* und die Füllung von *n* und unter Umständen auch von *o* bei jedem Versuche zu erneuern ist.

Nachdem die Substanz abgewogen und in *A* gebracht, auch etwas Wasser zugefügt worden ist, wägt man *n* und *o*, verbindet die Theile des Apparates, vereinigt *b* mit *e*, schliesst *d* und saugt mittelst der Wasserluftpumpe, oder mittelst eines Aspirators an dem Schlauchende *s*, welches mit dem etwas Wasser enthaltenden U-förmigen Rohre *r* und somit auch mit *p* verbunden ist. Der Quetschhahn *q* ist derweilen geöffnet. Man erkennt nun den vollkommenen Schluss des Apparates daran, dass das Durchstreichen der Gasblasen durch das Wasser in *r* nach kurzer Zeit aufhört. Sobald dies erreicht, füllt man *e* mit verdünnter Salzsäure (oder unter Umständen Salpetersäure) und lässt etwas derselben durch vorsichtiges Oeffnen von *d* in die Kochflasche *A* einfliessen. Sofort beginnt die Kohlensäureentwickelung, deren Stärke sich an den rascher oder langsamer das Wasser in *r* durchdringenden Luftblasen zu erkennen gibt. Wenn die Entwickelung anfängt nachzulassen, veranlasst man durch Oeffnen von *d* ein weiteres Einfliessen von Salzsäure, und wenn man deren Menge einigermaassen richtig bemessen hat, wird die Zersetzung des kohlensauren Salzes beendigt sein, wenn die letzte Salzsäure aus *e* nach *A* gelangt ist. Man spült nun *e* mit etwas Wasser, welches man durch *d* nach *A* gelangen lässt, nach, nimmt *e* weg, verbindet

*) Es bedarf kaum der Erwähnung, dass alles zur Verwendung kommende Chlorcalcium geprüft werden muss, ob es nicht im geringsten alkalisch ist. — Ich bemerke dabei, dass man besonders leicht ganz probehaltiges Chlorcalcium erhält, wenn man der einzudampfenden Chlorcalciumlösung etwas Salmiak zufügt.

f mit *d* und lässt alsdann durch vorsichtiges Oeffnen von *d* einen mässigen Luftstrom unausgesetzt durch den Apparat gehen, während man den Inhalt von *A* zum eben beginnenden Sieden erhitzt.

Sobald die Kohlensäure zu den Natronkalkröhren gelangt, erhitzen sich diese und an der fortschreitenden Erhitzung hat man einen guten Maassstab, wie weit der Natronkalk mit Kohlensäure gesättigt worden ist. Sobald die Natronkalkröhren vollständig erkaltet sind, ist die Hauptmenge der Kohlensäure absorbirt, und lässt man dann noch etwa 5 bis 10 Minuten langsam Luft durch die Röhren streichen, so ist sicher alle Kohlensäure aus *A*, *i*, *k*, *l* und *m* entfernt. Hat man das Erhitzen der Kochflasche richtig bewerkstelligt, so gelangt nur wenig Wasser nach *i*, so dass das im unteren Theile befindliche Chlorcalcium zwar nass wird, aber nicht völlig zerfliesst.

Nach Beendigung des Versuches unterbricht man das Saugen bei *s*, nimmt die Röhren *n* und *o* weg und wägt sie. Die Gewichtszunahme derselben ist der genaue Ausdruck der im kohlensauren Salze enthaltenen Kohlensäure. — Die Uebereinstimmung und Genauigkeit der Resultate lässt nichts zu wünschen übrig*). Die Basen hat man ohne irgend eine Verunreinigung und vollständig in salzsaurer (oder salpetersaurer) Lösung.

Bei einem zweiten Versuche entleert man *i*, bringt wieder etwas Chlorcalcium hinein und erneuert die Füllung von *n*. Die von *o* braucht in der Regel noch nicht erneuert zu werden, doch empfiehlt es sich, diese Röhre jetzt an die Stelle von *n* und die neu gefüllte an die Stelle von *o* zu bringen.

Zieht man es vor, die Kohlensäure auf trocknem Wege zu entwickeln, so kann dies durch Zusammenschmelzen des fein zerriebenen kohlensauren Salzes (bei kohlensauren Alkalien ist das Feinreiben unnöthig) mit der sechs- bis zehnfachen Menge geschmolzenen sauren chromsauren Kalis bewirkt werden. Das Schmelzrohr, welches nach hinten mit den Apparaten zur Reinigung der Luft, nach vorn mit einem Chlorcalciumrohr zum Trocknen der Kohlensäure, mit Natronkalkröhren zu deren Aufnahme, einem Schutzrohr und einem Aspirator oder der Wasserluftpumpe verbunden ist, besteht aus einem Stück Verbrennungsrohr, welches in der Mitte schwach U-förmig gebogen ist. Nachdem durch die Aspiration ein langsamer Luftstrom etablirt ist, erhitzt man die Röhre und veranlasst somit eine langsame Entwickelung der Kohlensäure. Sobald die ganze Masse ruhig schmilzt, ist die Operation beendigt. Nach einigem Durchsaugen von Luft bestimmt man die Gewichtszunahme der Absorptionsröhren. Die Methode erleidet keine Veränderung, auch wenn Sulfüre, schwefligsaure oder unterschwefligsaure Salze die kohlensauren Salze begleiten (Persoz**).

*) Vergl. meine Versuche in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 49. und 2. 341.

**) Compt. rend. 53. 239. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 83.

f. *Von allen Basen ohne Ausnahme (Bestimmung durch Austreiben, Absorption und maassanalytische Bestimmung der Kohlensäure).*

Entwickelt man die Kohlensäure in dem in e. genannten Entbindungsapparate, welchen ich für den zweckmässigsten halte, oder in einem ähnlichen, so kann man die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure natürlich auch nach den Methoden ermitteln, welche wir oben als zur Bestimmung freier Kohlensäure dienlich kennen gelernt haben, d. h. man kann sie in einer kohlensäurefreien Mischung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammon auffangen, so verfahren, wie es §. 139. I. b. *β.* (S. 438) angegeben ist und die Analyse nach §. 139. I. b. *β.* bb. vollenden. Aber diese Methode ist weit umständlicher und zeitraubender als die zuvor (in §. 139. II. e.) angegebene und liefert nur bei Vermeidung aller der Fehlerquellen, auf welche ich oben aufmerksam gemacht habe, brauchbare Resultate.

Dagegen ist es, namentlich bei Bestimmung sehr kleiner Mengen Kohlensäure, zuweilen vortheilhaft, dieselbe von einem bestimmten Volumen titrirten Barytwassers absorbiren zu lassen und die Analyse nach dem Pettenkofer'schen Principe (§. 139. I. b. *γ.* S. 440) zu beendigen. Da diese Methode bei der Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft Anwendung findet, so verweise ich auf diesen Abschnitt und bemerke hier nur, dass Al. Müller*), E. Schulze**) und P. Wagner***) besondere Apparate und Vorsichtsmaassregeln angegeben haben, um den Zweck in recht befriedigender Weise zu erreichen.

g. *Bestimmung der Kohlensäure durch volumetrische Messung.*

α. Nach C. Scheibler†). Dieses Verfahren ist bei allen Salzen anwendbar, welche durch Salzsäure ohne Erwärmen zersetzt werden. Es zeichnet sich durch rasche und bequeme Ausführung und sehr befriedigende Resultate aus, erfordert aber einen eigens construirten Apparat; derselbe findet namentlich zur Bestimmung des kohlensauren Kalkes in der Knochenkohle vielfache Anwendung.

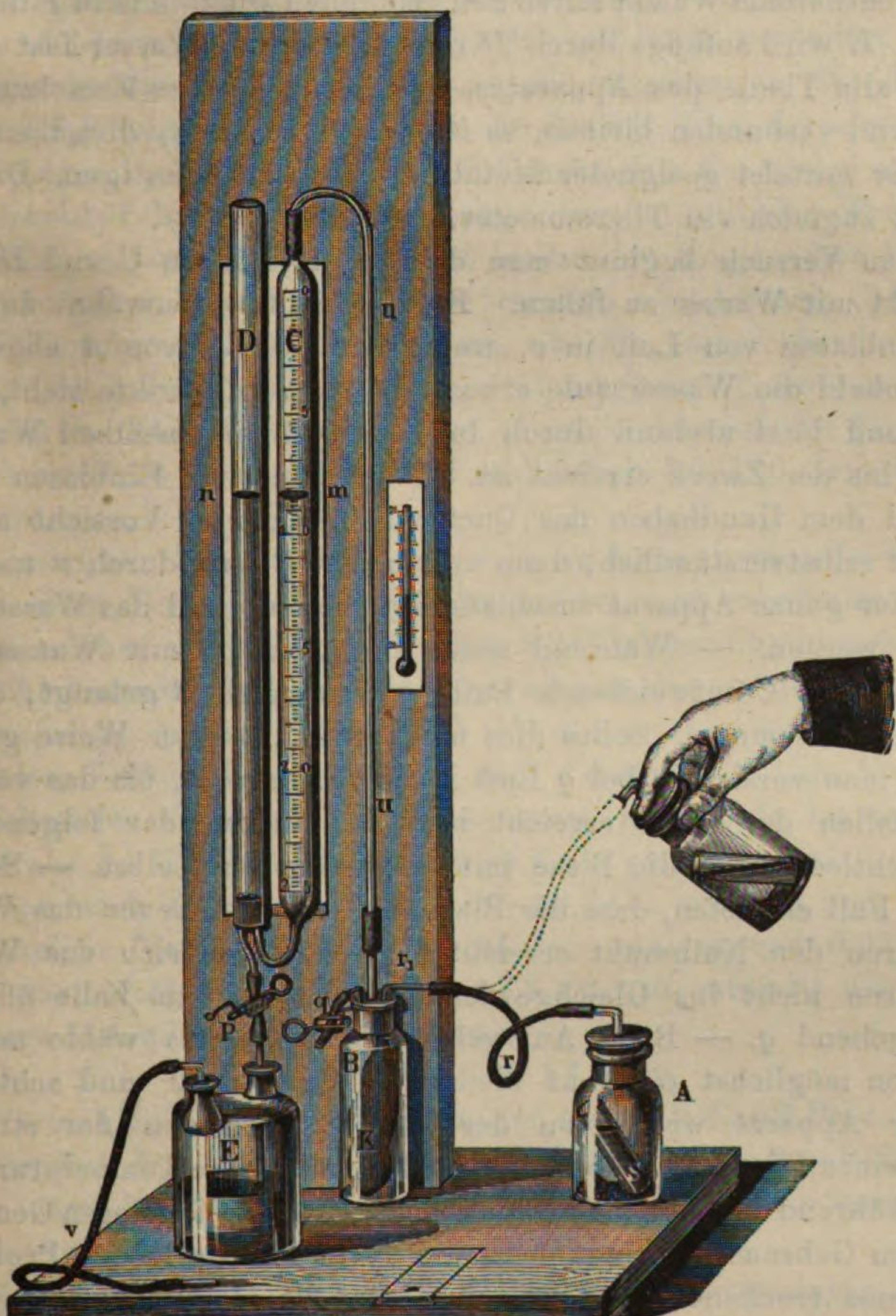
Fig. 95 stellt den sinnreich construirten Apparat dar. In *A* wird das zu zersetzende kohlensaure Salz gebracht. Die Zersetzung geschieht durch Heben der Flasche, weil alsdann die in dem anfangs aufrechtstehenden Guttaperchacylinder *S* befindliche Salzsäure ausfliesst. Der Glasstopfen auf *A* ist gut eingeschliffen und gefettet, so dass er vollkommen

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 47. **) Daselbst 9. 290. ***) Daselbst 9. 445.

†) Anleitung zum Gebrauch des Apparates zur Bestimmung der kohlensauren Kalkerde in der Knochenkohle etc. von Dr. C. Scheibler, als Manuscript gedruckt, Berlin, 1862.

luftdicht schliesst; er ist in der Mitte durchbohrt und enthält in der Oeffnung eine kurze eingekittete Glasröhre. Die entbundene Kohlensäure gelangt durch diese, den Schlauch *r* und eine in die eine Bohrung des Stopfens der Flasche *B* eingekittete Glasröhre in die mit letzterer luftdicht verbundene, in der Flasche *B* befindliche Blase *K* von postpapierdünnem Kautschuk. Die andere seitliche Bohrung des Stopfens der

Fig. 95.



Flasche *B* ist durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn geschlossen, die mittlere mit dem Glasrohre *u* verbunden. Letzteres führt zu dem Gasmessapparat. Derselbe besteht aus der graduirten, in halbe CC. eingetheilten, 150 CC. fassenden Glasröhre *C*, welche in der aus der Figur ersichtlichen Art mit der gleichweiten nicht eingetheilten Röhre *D* verbunden ist. In dem Gummistopfen am unteren Ende der letzteren

befindet sich eine zweite kurze Glasröhre, die durch den mit Quetschhahn geschlossenen kurzen Kautschukschlauch *P* mit der in die Flasche *E* eingekitteten, fast bis zum Boden derselben reichenden Glasröhre verbunden ist. In den zweiten Tubulus der Flasche *E* ist ein kurzes Glasrohr gekittet, an welches der Kautschukschlauch *v* befestigt ist. Die Flasche *E* ist das Wasserreservoir; öffnet man *P*, so fliesst das in den Röhren *D* und *C* enthaltene Wasser nach *E* ab, bläst man in *v*, so steigt das in *E* enthaltene Wasser durch den geöffneten Quetschhahn *P* in den Röhren auf. *E* wird anfangs durch *D* mit destillirtem Wasser fast angefüllt.

Da alle Theile des Apparates, mit Ausnahme des Zersetzungsglases *A*, dauernd verbunden bleiben, so ist es zweckmässig, dieselben an dem Holzstativ mittelst geeigneter Metallfassungen zu befestigen. Dieses Stativ trägt zugleich ein Thermometer.

Jeden Versuch beginnt man damit, die Röhren *C* und *D* bis zum Nullpunkt mit Wasser zu füllen. Es geschieht wie erwähnt durch kräftiges Einblasen von Luft in *v*, wobei der Stöpsel von *A* abgenommen wird. Sobald die Wassersäule etwas über dem Nullpunkte steht, schliesst man *P* und lässt alsdann durch leichtes Oeffnen desselben Wasser abtropfen, bis der Zweck erreicht ist. Dass man beim Einblasen von Luft in *v* und dem Handhaben des Quetschhahns einige Vorsicht anwenden muss, ist selbstverständlich, denn stiege das Wasser durch *u* nach *B*, so müsste der ganze Apparat auseinandergenommen und das Wasser wieder entfernt werden. — Während sich die Röhre *C* mit Wasser anfüllt, drückt die aus *C* entweichende Luft, welche nach *B* gelangt, die Kautschukblase zusammen. Sollte dies nicht in genügender Weise geschehen, so bläst man vorsichtig bei *q* Luft in die Flasche *B*, bis das völlige Zusammenfallen der Blase erreicht ist. Bei aufeinander folgenden Versuchen entleert sich die Blase immer wieder von selbst. — Sollte einmal der Fall eintreten, dass die Blase entleert ist, bevor das Wasser in den Röhren den Nullpunkt erreicht hat, so würde sich das Wasser in den Röhren nicht ins Gleichgewicht stellen. In dem Falle öffnet man vorübergehend *q*. — Beim Aufstellen des Apparates wähle man einen Raum von möglichst constant bleibender Temperatur und achte darauf, dass der Apparat weder von der Sonne, noch von der strahlenden Wärme eines Ofens getroffen werde, denn plötzliche Temperaturveränderungen während der Versuche beeinträchtigen natürlich deren Genauigkeit.

Beim Gebrauche bringt man die recht fein geriebene Probe in das vollkommen trockene Zersetzungsglas *A*, füllt in den Guttaperchacylinder mittelst einer Messpipette 10 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht, stellt den Cylinder vorsichtig in das Zersetzungsglas und dreht den mit Talg gut gefetteten Glasstopfen ein. Da hierdurch der Wasserstand in *C* etwas herabgedrückt und in *D* gehoben wird, so öffnet man einen Augenblick *q*, um das Gleichgewicht der Wassersäulen herzustellen. Man notirt jetzt Thermometer und Barometer, ergreift die Flasche mit der rechten Hand, und zwar um Erwärmung zu vermeiden am Halse, hebt

sie, lässt unter Umschwenken vorsichtig Salzsäure ausfliessen und öffnet gleichzeitig mit der linken Hand den Quetschhahn *P* in der Art, dass der Wasserstand in den Röhren genau gleiche Höhe hält; diese Operationen werden ununterbrochen so lange fortgesetzt, als noch eine Kohlensäureentwickelung und somit ein Sinken des Wassers in *C* bemerkbar ist. Erst dann, wenn das Niveau während einiger Secunden unverändert bleibt, ist der Versuch beendigt. Man sorgt nunmehr dafür, dass der Wasserstand in *C* und *D* genau gleiche Höhe hat, liest den Wasserstand ab und beobachtet, ob die Temperatur sich nicht verändert hat. Ist sie constant geblieben, so bezeichnen die abgelesenen CC. die entwichene Kohlensäure; da aber noch ein kleiner Theil derselben in der Salzsäure gelöst geblieben ist, so ist hierfür eine Correction anzubringen. Scheibler hat die geringe Menge der bei mittlerer Temperatur in den 10 CC. salzsaurer Lösung gelöst bleibenden Kohlensäure bestimmt und lässt auf Grund seiner Versuche zu den abgelesenen Cubikcentimetern Kohlensäure 3,2 CC. hinzuzählen, ehe die entsprechenden Reductionen auf 0^0 C., 760^{mm} und trocknen Zustand (vergl. §. 198) vorgenommen werden*). Für 1000 CC. der auf diese Weise auf die Normalverhältnisse reducirten Kohlensäure sind schliesslich 1,97146 Grm. in Rechnung zu bringen.

Will man alle Correctionen ersparen, so kann man jede Versuchsreihe mit einer Feststellung der Relation zwischen erhaltener Kohlensäure (zu welcher die gelöst bleibenden 3,2 CC. hinzuzuzählen sind) und reinem kohlensaurem Kalk (einer abgewogenen Menge fein geriebenen und getrockneten reinen Kalkspaths) für die an dem bestimmten Tage herrschenden Verhältnisse beginnen und das so gefundene Verhältniss bei den folgenden Versuchen der Berechnung zu Grunde legen. Hätte man z. B. aus 0,2737 Grm. kohlensaurem Kalk, enthaltend 0,120428 Grm. Kohlensäure, nach Zufügung der 3,2 CC. 63,8 CC. erhalten und bei einer unter denselben Verhältnissen ausgeführten Analyse von 0,2371 Grm. Dolomit, nach Zufügen der 3,2 CC., 57,3 CC., so enthielte die abgewogene Menge Dolomit nach dem Ansatze

$$63{,}8 : 0{,}120428 = 57{,}3 : x$$

0,10816 Grm. Kohlensäure und somit der Dolomit 45,62 Proc. — Aber auch diese Art des Arbeitens kann nur dann genaue Resultate liefern, wenn die entstehenden Salzlösungen und die Mengen der entwickelten Kohlensäure ziemlich gleich sind.

β. Einen zu gleichen Zwecken dienenden sehr zweckmässigen Apparat, bei dem die entwickelte Kohlensäure über Quecksilber gemessen

*) In dieser Art der Correction liegt eine gewisse Unsicherheit, da die Menge der Kohlensäure, welche absorbirt bleibt, beeinflusst wird von der Concentration der entstehenden Salzlösung und auch abhängig ist von der Menge der Luft, mit welcher die Kohlensäure gemengt ist, also steigt und fällt mit der Menge der überhaupt entwickelten Kohlensäure. Vergl. Scheibler's neuere Gebrauchsanweisungen und Dietrich (Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 165).

wird, hat E. Dietrich*) construirt, auch Tabellen berechnet, welche das Gewicht eines Cubikcentimeters Kohlensäure für die Barometerstände 720 bis 770^{mm} und die Temperaturen 10 bis 25° C. und ferner die Menge der von 5 CC. Salzsäure von 1,125 specif. Gewicht absorbirten Kohlensäure bei einer Entwickelung von 1 bis 100 CC. Gas angeben. Mit Hülfe des Dietrich'schen Apparates und der Tabellen ist man im Stande, Kohlensäurebestimmungen sehr rasch und genau auszuführen, so dass sich die Methode namentlich dann empfiehlt, wenn man grössere Versuchsreihen auszuführen hat.

γ. Einen ganz einfachen Apparat endlich, der von Jedem selbst angefertigt werden kann, hat G. Rumpf**) beschrieben. — Da das Arbeiten mit diesen Apparaten seine Vortheile verliert, wenn die Tabellen nicht zu Gebote stehen und ich diesen hier keine Stelle geben kann, so muss ich in Betreff des Weiteren auf die Quellen verweisen.

δ. Zur Bestimmung kleiner Kohlensäuremengen in Mineralien kann man diese auch, in etwas Fliesspapier eingewickelt, über Quecksilber bringen, was am besten gelingt, wenn eine eingetheilte, oben mit einem gefetteten Glashahn versehene Röhre benutzt wird, die man durch Saugen mittelst der Luftpumpe an der mit Glashahn versehenen Röhre mit Quecksilber füllt. Man bringt alsdann mit Hülfe einer Pipette mit aufwärts gekrümmter Spitze eine gemessene Menge Salzsäure zu der Substanz und misst die entwickelte Kohlensäure. Zu derselben hat man natürlich auch hier die von der Salzsäure absorbirte zu rechnen. In Betreff der Umrechnung auf Gewicht vergl. §. 198.

§. 140.

2. Kieselsäure.

I. Bestimmung.

Die directe Bestimmung der Kieselsäure geschieht fast immer auf eine und dieselbe Weise, indem man die lösliche Modification durch Abdampfen und scharfes Trocknen in die unlösliche Modification überführt und diese, nach Entfernung aller fremden Stoffe, stark (über dem Glasgebläse) glüht und wägt. Die Eigenschaften der Kieselsäure siehe §. 93. 9.—

Ich mache gleich hier darauf aufmerksam, dass die gewogene Kieselsäure stets auf ihre Reinheit geprüft werden muss, wenn man sich gegen Irrthümer sicher stellen will. Die Methoden, nach welchen die Prüfung am besten vorgenommen wird, sollen an den betreffenden Stellen dieses Paragraphen mitgetheilt werden.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 162., 4. 141. und 5. 49. **) Ebendas. 6. 398.

Hätte man freie Kieselsäure als Hydrat in einer von anderweitigen fixen Körpern freien wässerigen oder sauren Lösung, so würde man diese nur in einer Platinschale zu verdampfen und den Rückstand nach dem Glühen zu wägen haben.

In Betreff einer maassanalytischen Bestimmung der Kieselsäure (Ueberführung in Kieselfluorkalium und acidimetrische Bestimmung desselben (vergl. §. 97. 5.) verweise ich auf die betreffende Abhandlung von Stolba*).

II. Trennung der Kieselsäure von den Basen.

a. *In allen Verbindungen, die durch Salzsäure oder Salpetersäure bei Digestion in offenen Gefässen zerlegt werden.*

Hierher gehören sowohl die in Wasser löslichen Silicate, als auch viele in Wasser unlösliche, z. B. fast alle Zeolithe. Nicht wenige Mineralien sind an und für sich durch Säuren nicht zerlegbar, werden aber zerlegbar, wenn man sie im fein gepulverten Zustande anhaltend glüht (Fr. Mohr**). Dabei ist natürlich zu beachten, dass sich bei zu starkem Glühen Antheile vorhandener Alkalien verflüchtigen könnten.

Man übergiesst die höchst fein gepulverte Verbindung***), nachdem man sie bei 100°C. getrocknet, auch wohl dann erforderlichen Falles geglüht hat, in einer Schale von Platin oder ächtem Porzellan (bei Silicaten, bei deren Auflösung sich Chlor entwickeln könnte, ist Platin zu vermeiden) mit wenig Wasser und rührt das Pulver damit zu einem gleichförmigen Brei an, fügt dann mässig concentrirte Salzsäure oder (falls die Substanz Blei oder Silber enthält) Salpetersäure zu und digerirt bei sehr gelinder Wärme unter stetem Umrühren bis zur völligen Zersetzung der Substanz, das ist, bis man beim Umrühren mit dem rund geschmolzenen Glasstabe kein sandiges Pulver mehr fühlt und kein knirschendes Geräusch mehr wahrnimmt.

Die hierher gehörenden Silicate verhalten sich bei dieser Behandlung nicht alle gleich, sondern sie zeigen einige Verschiedenheiten; so schwellen die meisten zu einer gallertartigen Masse auf, während sich bei anderen die Kieselsäure als leichter, pulveriger Niederschlag abscheidet; so werden manche sehr leicht und schnell, andere erst bei längerer Digestion zerlegt.

Nach geschehener Zersetzung verdampft man das Ganze im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand unter häufigem Umrühren,

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 163. **) Ebendas. 7. 293.

***) Sehr harte Silicate werden beim Zerreiben im Achatmörser durch Kieselsäure verunreinigt, müssen daher im Stahlmörser zerrieben, gebeutelt und durch einen Magneten von Stahltheilchen befreit werden.

bis alle Klümpchen zertheilt und auch innen völlig trocken geworden sind, und bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. — Das Trocknen geschieht am sichersten bloss im Wasserbade. Es ist zuweilen zweckmässig, die trockne Masse mit Wasser zu befeuchten und wiederum abzudampfen. Will man — um das Trockenwerden zu beschleunigen — etwas stärker erhitzen, so bedient man sich am besten eines Luftbades, welches man einfach herstellt, indem man die Schale mit der Substanz mittelst eines Drahtgehänges so in eine etwas grössere Silber- oder Eisenschale hängt, dass zwischen den Schalen überall ein geringer, gleich weiter Zwischenraum bleibt. Ein Erhitzen direct über der Lampe ist nicht anzurathen, weil an den am stärksten erhitzten Stellen die Kieselsäure leicht wieder mit den abgeschiedenen Basen zu Verbindungen sich vereinigt, welche durch Salzsäure nicht oder nur unvollständig zersetzt werden.

Nach dem Erkalten befeuchtet man die Masse gleichförmig mit Salzsäure, so dass sie halbflüssig erscheint, lässt eine halbe Stunde stehen, erwärmt alsdann auf dem Wasserbade, verdünnt mit heissem Wasser, rührt um, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, rührt die Kieselsäure wieder mit etwas Salzsäure an, erwärmt, verdünnt, decantirt nochmals, wiederholt dies ein drittes Mal und bringt nun auch den Niederschlag aufs Filter, wäscht denselben mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet ihn gut und glüht, zuletzt möglichst stark (über dem Glasgebläse), nach §. 52. oder 53. — Eigenschaften des Rückstandes §. 93. 9. — Die Resultate sind befriedigend. Die Basen, welche man als Chlorverbindungen im Filtrat hat, bestimmt man nach den oben angegebenen Methoden. — Weicht man von dem bezeichneten Verfahren ab, bringt man z. B. die Masse nur fast, aber nicht völlig zur Trockne, so hat man Verlust, indem in solchem Falle ein nicht unbeträchtlicher Theil der Kieselsäure in die Auflösung übergeht, während bei Befolgung des beschriebenen Verfahrens nur geringe Mengen aufgelöst werden, welche jedoch bei genauen Analysen nicht vernachlässigt werden dürfen, sondern von den aus der Lösung gefällten Basen zu scheiden sind. Es geschieht dies in der Regel leicht, indem man sie nach dem Glühen und Wägen in Salzsäure oder Schwefelsäure durch längeres Digeriren in der Hitze löst, wobei die Kieselsäurespuren zurückbleiben. Zuweilen ist es räthlicher, die Metalloxyde mit saurem schwefelsaurem Kali zu schmelzen, oder sie erst nach ihrer Reduction zu Metall (nach dem Glühen im Wasserstoffstrome) mit Salzsäure zu behandeln. — Trocknet man die Kieselsäure vor dem Glühen nicht vollkommen, so hat man ebenfalls leicht Verlust, indem der beim raschen Erhitzen entweichende Wasserdampf Theilchen der leichten und lockeren Kieselerde wegführt. Hat man aber ein Saugfilter angewandt und den Niederschlag gut abgesogen, so kann man ihn bei Anwendung des S. 109 und 110 beschriebenen Verfahrens auch ohne Weiteres glühen. Nur gelingt alsdann die völlige Einäscherung des Filters oft nicht ganz vollständig.

Die Prüfung der Kieselsäure auf ihre Reinheit (welche namentlich dann ganz unerlässlich ist, wenn sich die Kieselsäure nicht gallertartig, sondern pulverig ausgeschieden hat) geschieht zweckmässig so, dass man eine Probe mit mässig concentrirter Lösung von kohlensaurem Natron (auf 0,1 Grm. Kieselsäure nimmt man etwa 6 CC. gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron und 12 CC. Wasser, Eggertz*) eine Stunde lang in einer Platin- oder Silberschale, weniger gut in einer Porzellanschale, im Wasserbade erhitzt, wobei sich reine Kieselsäure vollständig löst. Bleibt ein Rückstand, so behandelt man denselben nach dem Abgiessen der Lösung nochmals in gleicher Weise mit einer geringeren Menge der Lösung von kohlensaurem Natron. Bleibt auch jetzt noch ein Rückstand, so wägt man den Rest der gewogenen unreinen Kieselsäure und behandelt sie zur Bestimmung der Beimischungen nach b. Man vergesse nicht, den Theil aufs Ganze zu berechnen.

Hat man reine Fluorwasserstoffsäure vorräthig, so lässt sich die Kieselsäure sehr leicht auch in der Art auf ihre Reinheit prüfen, dass man sie in einer Platinschale damit und mit etwas Schwefelsäure übergiesst; beim Verdampfen der Lösung verflüchtigt sich reine Kieselsäure vollständig (als Fluorkiesel). Bleibt ein Rückstand, so befeuchtet man denselben nochmals mit Flusssäure, setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu, verdunstet und glüht; es bleiben alsdann in der Schale die schwefelsauren Salze der der Kieselsäure beigemengt gewesenen Basen, sowie etwa vorhandene Titansäure (Berzelius). Statt der Fluorwasserstoffsäure kann man mit gleichem Erfolg auch reines Fluorammonium verwenden.

b. *In Verbindungen, welche durch Salzsäure oder Salpetersäure bei Digestion in offenen Gefässen nicht zerlegt werden.*

α. Aufschliessung mit kohlensauren Alkalien. Man mengt die aufzuschliessende, höchst fein zerriebene und erforderlichen Falles gebeutelte (§. 25) Substanz mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge wasserfreien und reinen kohlensauren Natrons oder kohlensauren Natronkalis mittelst eines unten rund geschmolzenen Glasstabes in demselben Platintiegel, in welchem die Schmelzung vorgenommen werden soll, streicht den Glasstab an einer kleinen Menge auf einem Kartenblatte befindlichen kohlensauren Natrons ab und gibt dieses ebenfalls in den Tiegel. Derselbe wird alsdann wohlbedeckt je nach seiner Grösse entweder über der Gas- oder Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug, über dem Gasgebläse, oder, eingesetzt in einen mit gebrannter Magnesia fest gefüllten hessischen Tiegel, im Kohlenfeuer erhitzt.

Man gibt hierbei anfangs längere Zeit eine nur mässige Hitze, so dass die Masse bloss zusammensintert. Es entweicht alsdann die Kohlen-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 502.

säure aus der porösen Masse leicht und ohne ein Spritzen zu verursachen. Später gibt man eine stärkere und zuletzt eine recht starke Hitze und beendigt das Schmelzen erst, wenn die schmelzende Masse ruhig fliesst und keine Blasen mehr zeigt.

Der Platintiegel, in welchem man die Aufschliessung vornimmt, darf nicht zu klein sein; gut ist es, wenn die Mischung ihn nur halb füllt. Je grösser er ist, um so weniger leicht erleidet man Verlust. Damit man während des Schmelzens den Gang gehörig beobachten kann, muss der Deckel leicht abgenommen werden können, weshalb die concaven nur aufliegenden Deckel den übergreifenden weit vorzuziehen sind. Beabsichtigt man über der Weingeist- oder einfachen Gaslampe aufzuschliessen, so ist das kohlensaure Natronkali dem kohlensauren Natron vorzuziehen, weil jenes weit leichter schmilzt. Der Platintiegel muss beim Glühen über der Lampe jedenfalls in ein Dreieck von Platin (Fig. 74 auf S. 107) gehängt werden. Man beachte, dass die Oeffnung des Dreiecks so beschaffen sei, dass der Tiegel bis stark zum Drittel darin steht, aber auch dann nicht hindurchfallen kann, wenn der Draht zum heftigen Glühen kommt. — Bei Anwendung einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder einer einfachen Gaslampe ist es zu empfehlen, gegen Ende, wenn die Hitze möglichst gesteigert werden soll, einen Schornstein so über den Tiegel zu stülpen, dass sein unterer Rand auf den Enden des das Platindreieck haltenden Eisendreiecks ruht. Die Höhe dieses Schornsteins betrage 12 bis 14 Cm., seine obere Oeffnung kann etwa 4 Cm. Durchmesser haben. Noch bessere Dienste leisten die kleinen Thonessen, welche O. L. Erdmann empfohlen hat (Fig. 20 auf S. 28 der qualit. Anal. 13. Aufl.). — Den noch fast glühenden Tiegel stellt man mittelst einer Tiegelzange auf eine kalte, dicke, blanke Eisenplatte. Auf einer solchen kühlt er sich rasch ab, und es gelingt alsdann in der Regel, den geschmolzenen Kuchen als Ganzes aus dem Tiegel zu entfernen.

Man bringt denselben (oder auch den Tiegel sammt Inhalt) in ein Becherglas, übergiesst mit der 10- bis 15fachen Menge Wasser, erhitzt eine halbe Stunde lang und setzt alsdann nach und nach Salzsäure, oder unter besonderen Umständen Salpetersäure, zu, indem man das Becherglas mit einer Glasplatte, weit besser mit einem grossen Uhrglase oder auch einem aussen ganz reinen Porzellanschälchen, bedeckt, damit die durch die entweichende Kohlensäure hinaufgerissenen Tropfen nicht verloren gehen, sondern zuletzt ins Glas gespült werden können. Den Tiegel spült man ebenfalls mit Wasser unter Zusatz von verdünnter Salzsäure aus und vereinigt die erhaltene Lösung mit der Hauptlösung.

Die Auflösung wird durch gelinde Wärme unterstützt. Auch wenn sie ganz erfolgt ist, setzt man das Erwärmen noch eine Zeitlang fort, damit die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird; im anderen Falle würde ihr Entweichen beim Abdampfen durch Spritzen Verlust veranlassen. — Setzt sich beim Behandeln mit Salzsäure ein Salzpulver (Chlornatrium oder Chlorkalium) ab, so ist dies ein Zeichen, dass man

zu wenig Wasser genommen hat und demnach noch welches zusetzen muss.

Ist die Aufschliessung vollständig gewesen, so ist die durch Salzsäure erhaltene Lösung entweder ganz klar, oder es schwimmen darin leichte Flocken von Kieselsäure umher. Setzt sich am Boden ein schweres, beim Reiben mit einem Glasstabe sandig anzufühlendes Pulver ab (unaufgeschlossenes Mineral), so rührt dies in der Regel davon her, dass dasselbe nicht fein genug gepulvert war. Man kann in dem Falle das Unaufgeschlossene noch einmal mit kohlensaurem Alkali schmelzen; einfacher ist es aber in der Regel, die ganze Aufschliessung mit feinerem Mineralpulver noch einmal zu machen.

Die erhaltene salzsaure oder salpetersaure Lösung giesst man sammt dem gewöhnlich darin schwimmenden Kieselsäureniederschlag in eine Porzellan- besser Platinschale und behandelt sie nach §. 140. II. a. — Um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu verdünnen, spült man das Becherglas nur einmal oder auch gar nicht nach, trocknet den darin bleibenden Rest im Glase aus und behandelt den so erzielten kleinen Rückstand eben so wie den grossen in der Abdampfschale erhaltenen. — Diese Methode, durch Säuren unzersetzbare Silicate aufzuschliessen, ist die gewöhnlichste, sie kann jedoch, wie leicht zu ersehen, nicht dazu dienen, Alkalien in Silicaten zu bestimmen.

β. Aufschliessung mit Fluorverbindungen.

aa. *Mit wässeriger Fluorwasserstoffsäure.* Man übergiesst das fein gepulverte, bei 100⁰ C. getrocknete und unter Umständen geglühte Silicat*) mit einer ziemlich concentrirten, etwas rauchenden Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale, indem man die Säure nur allmählich zusetzt und mit einem dicken Platindraht umrührt. Die dünnbreiige Masse digerirt man auf einem gelinde erhitzten Wasserbade einige Zeit und setzt dann tropfenweise reines, mit gleichen Theilen Wasser verdünntes Schwefelsäurehydrat zu. Die Menge desselben sei mehr als hinlänglich, um alle Basen in schwefelsaure Salze zu verwandeln. Man verdampft jetzt im Wasserbade, wobei sich fortwährend Kieselfluor- und Fluorwasserstoffgas verflüchtigt, zuletzt erhitzt man stärker, etwas hoch über der Lampe, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure fast vollständig entwichen ist. — Die erkaltete Masse befeuchtet man stark mit concentrirter Salzsäure, lässt eine Stunde stehen, fügt Wasser zu und erwärmt gelinde. Ist die

*) Auch das Aufschliessen mit Flusssäure wird nämlich bei vielen Mineralien wesentlich erleichtert, wenn man sie zuvor im fein gepulverten Zustande andauernd geglüht hat (Hermann, Rammelsberg, Fr. Mohr, Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 291).

Zersetzung gelungen, so muss sich Alles klar lösen. Bleibt ein Rückstand, so erhitzt man einige Zeit im Wasserbade, lässt absitzen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich klar ab, trocknet den Rückstand und behandelt ihn aufs Neue mit Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und zuletzt mit Salzsäure, wodurch vollständige Lösung erfolgt, sofern die Substanz fein genug gepulvert und frei von Baryt, Strontian (und Blei) war. — In der Lösung (beziehungsweise den vereinigten Lösungen), welche die Basen als schwefelsaure Salze und ausserdem freie Salzsäure enthält, bestimmt man die Basen nach den Verfahrungsweisen, welche im fünften Abschnitte angegeben sind. —

Diese Methode, welche zur Zersetzung der Silicate jedenfalls eine der vorzüglichsten ist, rührt von Berzelius her. Sie ist bisher weniger zugänglich gewesen, da man die Fluorwasserstoffsäure nur mit Hülfe eines kleinen Destillationsapparates von Platin, wenigstens mit Platinhelm, zu bereiten und nur in Platingefässen aufzubewahren wusste. — Diese Schwierigkeit kann jetzt als überwunden betrachtet werden, vergl. §. 58. 2. Man versäume jedoch nie, die Flusssäure vor ihrer Anwendung auf ihre Reinheit zu prüfen.

Die Fluorwasserstoffsäure kann auch in Verbindung mit Salzsäure angewandt werden; so löst sich 1 Grm. fein geschlämmter Feldspath mit 40 CC. Wasser, 7 CC. Salzsäure von 25 Proc. und $3^1/_2$ CC. Flusssäure versetzt und nahe bis zum Kochpunkte erhitzt, in drei Minuten vollständig. Man fügt alsdann 4 CC. Schwefelsäure zu, filtrirt den sich ausscheidenden schwefelsauren Baryt ab und verdampft das Filtrat, bis keine Flusssäure mehr entweicht (Al. Mitscherlich*).

Bei der Ausführung der beschriebenen Methoden muss die grösste Vorsicht angewendet werden, weil sowohl die flüssige als die gasförmige Fluorwasserstoffsäure zu den schädlichsten Substanzen gehört; auch darf die Behandlung des Silicates mit der Säure und das Abdampfen nur im Freien geschehen, indem sonst die Fenster wie überhaupt alle Glasgeräthe stark angegriffen werden.

Da bei der genannten Methode die Kieselsäure sich nur aus dem Verluste ergibt**), so verbindet man gern diese Methode mit der in α. angeführten.

bb. *Mit gasförmigem Fluorwasserstoff.* Statt der in Wasser gelösten Fluorwasserstoffsäure lässt sich auch die gasförmige zur Zersetzung der Silicate benutzen. Diese namentlich früher vielfach

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 108.

**) Nur in seltenen Fällen wird man das in Gestalt von Kieselfluor entweichende Silicium direct zu bestimmen veranlasst sein. In solchem Falle kann die von Story-Maskelyne (Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 380) angegebene Methode, welche aber den Besitz einer eigenthümlich construirten Platinretorte voraussetzt, angewandt werden.

angewandte Methode rührt von Brunner*) her. — Man bringt 1 bis 2 Grm. des höchst fein gepulverten Silicates in möglichst dünner Schicht in ein ganz flaches Platinschälchen, befeuchtet das Pulver mit verdünnter Schwefelsäure und stellt das Schälchen auf einen Dreifuss oder dergl. von Blei in eine Bleibüchse, welche 6 Zoll Durchmesser und 6 Zoll Höhe haben kann, und in der man unmittelbar zuvor eine $1/2$ Zoll hohe Schicht Flussspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure zum Brei angerührt hat. (Man hüte sich vor den entweichenden Dämpfen. Das Vermischen des Flussspathpulvers mit der Schwefelsäure ist mit einem etwas langen Glas- oder besser Bleistabe auszuführen.) Sobald man das Schälchen mittelst einer Pincette oder Tiegelzange eingesetzt hat, bedeckt man die Büchse mit dem dazu gehörenden gut schliessenden Bleideckel, verstreicht die Fugen mit Gypsbrei und stellt das Ganze 6 bis 8 Tage an einen warmen Ort. — Will man den Process beschleunigen, so verstreicht man die Fugen nicht luftdicht und erhitzt den Apparat mittelst einer kleinen Gas- oder Weingeistlampe im Freien**); es gelingt auf letztere Art in einigen Stunden, 1 bis 2 Grm. des Silicatpulvers zu zersetzen, vorausgesetzt, dass es in ganz dünner Schicht liegt oder von Zeit zu Zeit umgerührt wird, was mit Vorsicht geschehen muss.

Ist die Aufschliessung gut gelungen, so besteht der Rückstand in der Platinschale aus Kieselfluormetallen und schwefelsauren Salzen. Man stellt jetzt die flache Schale in eine grössere Platinschale, fügt tropfenweise reine Schwefelsäure zu, und zwar etwas mehr, als zur Ueberführung der Basen in schwefelsaure Salze erforderlich ist, verdunstet im Luftbade, verdampft zuletzt das überschüssige Schwefelsäurehydrat direct über der Lampe fast aber nicht völlig und behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, wie es in aa. vorgeschrieben ist. Nur wenn vollständige Lösung erfolgt (abgesehen von etwa zurückbleibendem schwefelsaurem Baryt), darf die Zersetzung als gelungen betrachtet werden.

Ist man im Besitze einer geeigneten Platinröhre, so kann man die Aufschliessung auch in der Art bewirken, dass man das feingepulverte, in einem Platinschiffchen befindliche Mineral in einer Platinröhre im Strome trocknen Fluorwasserstoffgases erhitzt. Die Platinröhre ist vorn abwärts gebogen und taucht in Wasser. Dies nimmt die flüchtigen Fluorverbindungen auf, die nicht flüchtigen bleiben im Schiffchen (Saint-Claire-Deville, Kuhlmann***).

*) Poggend. Annal. 44. 134.

**) Einen Apparat, der das Aufschliessen im Laboratorium gestattet, hat A. Müller (Journ. f. prakt. Chem. 95. 51) angegeben.

***) Compt. rend. 58. 545.

cc. *Mit Fluorammonium.* Anstatt der wässerigen oder gasförmigen Fluorwasserstoffsäure kann man sich zur Zersetzung der Silicate auch des Fluorammoniums bedienen. Man mischt das sehr fein gepulverte Silicat in einer Platinschale mit dem vierfachen Gewichte reinen Fluorammoniums, durchfeuchtet mit concentrirter Schwefelsäure, erhitzt im Wasserbade, bis die Entwickelung des Kieselfluors und Fluorwasserstoffs nachlässt, setzt nochmals etwas Schwefelsäure zu, erhitzt weiter, zuletzt stärker, bis der grösste Theil der Schwefelsäure entwichen und verfährt mit dem Rückstande nach aa. (L. v. Babo, J. Potyka, Rob. Hoffmann*). — H. Rose**) lässt das Silicat mit der siebenfachen Menge Fluorammonium und etwas Wasser erst gelinde erwärmen, dann allmählich zum Rothglühen erhitzen, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, und dann erst den Rückstand mit Schwefelsäure behandeln.

dd. *Mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium etc.* Silicate, welche der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure mehr oder weniger widerstehen, wie z. B. Zirkon, Beryll, lassen sich zum Behufe der Bestimmung der Basen, mit Ausnahme der Alkalien, mit Erfolg dadurch zersetzen, dass man sie mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium zusammenschmelzt (Marignac, Gibbs***) oder auch dadurch, dass man 1 Thl. mit 3 Thln. Fluornatrium mengt, dann 12 Thle. saures schwefelsaures Kali in den Tiegel bringt und nun erst sehr gelinde, allmählich aber stärker erhitzt, bis die Masse ruhig schmilzt. Den Rückstand löst man in Wasser oder in Salzsäure (Clarke†).

γ. Aufschliessung mit Barythydrat oder mit kohlensaurem Baryt.

Um Silicate mit kohlensaurem Baryt aufzuschliessen, bedarf es einer sehr hohen, nur mit einem guten Gasgebläse, einem Sefström'schen Ofen, einer Deville'schen Terpertinöllampe etc. zu erreichenden Temperatur; denn selbst in der stärksten Hitze, die ein Windofen zu geben im Stande ist, sintert das Gemenge des kohlensauren Baryts mit dem Silicat nicht zusammen und nur wenn dies gut stattfindet, erfolgt vollständige Aufschliessung. Dieselbe ist jedoch alsdann auch so energisch, dass selbst die am schwierigsten zu zerlegenden Fossilien leicht und vollständig zersetzt werden. Auf 1 Thl. des höchst fein gepulverten Minerals nimmt man 4 bis 6 Thle. kohlensauren Baryt. Die Erhitzung geschieht in einem Platintiegel, der — wenn man sich des Sefström'schen Ofens bedient — in einen anderen, mit Magnesia gefüllten Tiegel von feuerfestem Thon eingesetzt wird. Den Tiegel lässt man mindestens eine halbe Stunde im Feuer. Je mehr

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 366. **) Poggend. Annal. 108. 20. ***) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 399. †) Ebendas. 7. 463.

kohlensauren Baryt man nimmt, um so grösser ist die Gefahr, dass sich Alkalien verflüchtigen. Deville räth in der That bei feldspathartigen Mineralien auf 1 Thl. nur 0,8 Thle. kohlensauren Baryts zu nehmen.

Bei leichter zerlegbaren Mineralien erreicht man denselben Zweck auf eine bequemere Art durch Anwendung von Barythydrat, welches von seinem Krystallwasser befreit ist. Man nimmt auf 1 Theil des Minerals 4 bis 5 Theile desselben und überdeckt das recht innig zu machende Gemenge zweckmässig mit einer Lage von kohlensaurem Baryt. Das Aufschliessen kann über der gewöhnlichen Gas- oder der Berzelius'schen Weingeistlampe ausgeführt werden. Am besten geschieht es in Silbertiegeln, Platintiegel werden angegriffen. Die Masse kommt entweder ganz in Fluss, oder sie sintert wenigstens völlig zusammen. — Um auch Platintiegel anwenden zu können, räth v. Fellenberg-Rivier*) 4 bis 5 Thle. Chlorcalcium in dem Platintiegel zu schmelzen, den Tiegel während des Erkaltens umzuschwenken, 1 Thl. Barythydrat einzutragen und dies einzuschmelzen. Nach dem Erkalten fügt man etwa 1 Thl. des sehr fein gepulverten Silicates hinzu, erhitzt anfangs schwach und erst dann stark, wenn keine Gasentwickelung mehr zu bemerken ist. — Smith**) empfiehlt zu gleichen Zwecken 1 Thl. Silicat mit 3 bis 4 Thln. kohlensaurem Baryt und 2 Thln. Chlorbaryum zu schmelzen.

Gleichgültig ob man mit kohlensaurem Baryt oder mit Barythydrat aufgeschlossen hat, nach dem Erkalten reinigt man die Aussenseite des Tiegels, übergiesst ihn dann in einem Becherglase mit 10 bis 15 Thln. Wasser, lässt längere Zeit hindurch aufweichen, setzt dann Salzsäure oder Salpetersäure zu und verfährt wie in b. α. angegeben worden ist. Man hat sich zu hüten, dass man nicht auf einmal zu viel Salzsäure zusetzt, weil das gebildete Chlorbaryum darin schwer löslich ist und demnach, indem es die noch unangegriffenen Theile als eine in der vorhandenen Flüssigkeit unlösliche Hülle umgibt, die weitere Auflösung hemmt. — In der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung bestimmt man die Basen nach den im Abschnitt V. zu besprechenden Methoden. — Die gewonnene Kieselsäure ist nach der in a. angegebenen Weise auf ihre Reinheit zu prüfen, ehe man die Zersetzung als gelungen betrachten darf. — Diese Methoden, welche früher häufig angewendet wurden, um die Alkalien in Silicaten zu bestimmen, sind dadurch mehr verdrängt worden, dass die Aufschliessung mittelst Fluorwasserstoffes (weil man Fluorwasserstoffsäure und Fluorammonium jetzt leicht käuflich beziehen kann) Jedermann zugänglich geworden ist.

δ. Aufschliessung mit Kalk und Kalksalzen.

Um auch diese in neuerer Zeit vorgeschlagenen Methoden nicht unerwähnt zu lassen, bemerke ich, dass Deville***) 1 Thl. Silicatpulver

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 459. **) Journ. f. prakt. Chem. 60. 246. ***) Ebendas. 60. 246.

mit 0,3 bis 0,8 Thln. kohlensaurem Kalk zusammenzuschmelzen empfiehlt (was jedoch nach meinen Erfahrungen bei vielen Silicaten nicht gelingt), sowie dass L. Smith*) 0,5 bis 1,0 Grm. Silicatpulver mit 1 Grm. durch gestörte Krystallisation erhaltenem feinkörnigem Salmiak und 8 Grm. durch Fällung mit kohlensaurem Ammon in der Hitze erhaltenem, reinem kohlensaurem Kalk zusammenzuschmelzen räth, wobei sich jedoch, wenn man die Temperatur zu sehr steigert, leicht Antheile der Alkalien als Chlormetalle verflüchtigen können. Der Letztere wählt Tiegel von 95^{mm} Länge, 22^{mm} Durchmesser an der Oeffnung und 16^{mm} Durchmesser am Boden, befestigt dieselben in geneigter Lage in eine metallene Klammer oder die Eisenplatte eines besondern kleinen Gasofens**), so dass etwa 15^{mm} aussen bleiben, erhitzt den Tiegel zuerst oberhalb der Mischung, dann nach unten fortschreitend gelinde, so dass in etwa fünf Minuten aller Salmiak zersetzt ist, gibt dann stärkeres Feuer, so dass das Ganze 40 bis 60 Minuten in heller Rothgluth bleibt. Durch diese Art der Erhitzung soll der drohenden Verflüchtigung von Chloralkalimetallen ganz vorgebeugt werden. Nach dem Erkalten verfährt man mit der halbgeschmolzenen Masse wie in γ. (S. 465). — Nach Smith erhält man aber auch dadurch eine die Gesammtmenge der Alkalien enthaltende Lösung, dass man die geglühte Masse mit Wasser übergiesst, mehrere Stunden lang erwärmt, filtrirt und den Rückstand auswäscht. Aus der die Alkalien, Chlorcalcium und Kalkhydrat enthaltenden Lösung fällt man dann den Kalk durch kohlensaures und etwas oxalsaures Ammon.

ε. Aufschliessung mit Salzsäure oder Schwefelsäure in geschlossenen Röhren (bei höherem Drucke), nach Al. Mitscherlich***).

Viele Silicate (auch Aluminate), welche bei Digestion mit Salzsäure oder Schwefelsäure in offenen Gefässen nicht oder kaum angegriffen werden, erfahren vollständige Zerlegung, wenn man sie mit Salzsäure von 25 Proc. HCl oder mit einer Mischung von 3 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren 2 Stunden lang auf 200 bis 210⁰ C. erhitzt. Man bringt zu dem Behufe etwa 1 Grm. der höchst fein geschlämmten oder gebeutelten Substanz in ein auf einer Seite zugeschmolzenes, auf der anderen bereits etwas ausgezogenes starkes Rohr von schwer schmelzbarem böhmischem Glase, giesst die Säure ein, schmelzt das Rohr sorgfältig zu und erhitzt es, eingeschoben in das Schmiedeeisenrohr eines Metallbades†), in angegebener Weise. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre vorsichtig,

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 246. und ferner Chem. News 23. pp. 222 und 234. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 85. **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 87. ***) Journ. f. prakt. Chem. 81. 108. und 83. 455.

†) Ein solches ist abgebildet und beschrieben im Journ. f. prakt. Chem. 83. 489, auch in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 55.

spült deren Inhalt in eine Platin- oder Porzellanschale und verfährt nach §. 140. II. a. — Diese Methode hat den meisten anderen gegenüber den Vorzug, dass vorhandenes Eisenoxydul als solches in Lösung kommt und somit genau bestimmt werden kann.

Zweite Gruppe.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

§. 141.

1. Chlorwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Die Chlorwasserstoffsäure kann sowohl auf gewichtsanalytischem wie auf maassanalytischem Wege mit grosser Genauigkeit bestimmt werden *).

a. Gewichtsanalytische Bestimmungsmethode.

Bestimmung des Chlors als Chlorsilber. Man versetzt die Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welcher man etwas Salpetersäure zugemischt hat, im Ueberschuss, wäscht den entstandenen, durch Erwärmen und Schütteln oder Umrühren vereinigten Niederschlag durch mit Filtration verbundene Decantation aus, trocknet und erhitzt das Chlorsilber. Die Einzelnheiten des Verfahrens siehe §. 115. 1. a. — Man hüte sich, die mit Salpetersäure versetzte Lösung zu erhitzen, ehe man überschüssige Silberlösung zugesetzt hat. — Sobald letztere im Ueberschuss vorhanden ist, scheidet sich das Chlorsilber beim Schütteln oder Umrühren sogleich vollständig ab, und die Flüssigkeit wird bei einigem Stehen in der Wärme ganz klar, daher die Bestimmung der Salzsäure mit Silber leichter auszuführen ist, als die des Silbers mit Salzsäure. —

b. Maassanalytische Bestimmungsmethoden.

α. Durch Silberlösung. Wie man mit Hülfe titrirter Chlornatriumlösung den Gehalt einer Flüssigkeit an Silber ermitteln kann, indem man von derselben so lange zusetzt, bis keine Fällung mehr eintritt (§. 115. 5.), so kann man auch umgekehrt mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt Chlorwasserstoffsäure, beziehungsweise an Metalle gebundenes Chlor, bestimmen. Pelouze hat diese Methode zur Feststel-

*) Ueber die acidimetrische Bestimmung freier Salzsäure vergleiche §. 215.

lung mehrerer Aequivalentzahlen benutzt. — Levol*) schlug zuerst eine Modification des Verfahrens vor, welche den Punkt der Ausfällung leichter erkennen lässt. Er setzte nämlich zu der neutralen Flüssigkeit $^1/_{10}$ Vol. einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron. Sobald alles Chlor vom Silber gefällt ist, bildet sich beim Zusatz weiterer Silberlösung ein gelber Niederschlag, der beim Schütteln nicht wieder verschwindet. Fr. Mohr ersetzte später das phosphorsaure Natron mit bestem Erfolg durch chromsaures Kali.

Um diese bequeme und dabei genaue Methode ausführen zu können, bedarf man einer von Säureüberschuss völlig freien Lösung von salpetersaurem Silberoxyd von bekanntem Wirkungswerthe; am bequemsten ist eine solche, von der 1 Liter $^1/_{10}$ Aeq. Chlorwasserstoff, Chlornatrium etc. entspricht.

Ich rathe die Lösung in folgender Weise anzufertigen, in Betreff ihres Wirkungswerthes zu stellen und anzuwenden.

Man löse 18,80 bis 18,85 Grm. reines geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 1100 CC. reinem destillirtem Wasser, filtrire die Lösung, wenn nöthig, und mische sie durch Schütteln gleichmässig.

Man wäge vier Mal hinter einander Portionen von 0,10 bis 0,18 Grm. reinen Kochsalzes genau ab. Dasselbe wird mässig geglüht, nicht geschmolzen, noch warm zerrieben und in ein trocknes, wohl zu verschliessendes Röhrchen gebracht. Das Abwägen geschieht in der Art, dass man zuerst das gefüllte Röhrchen wägt, eine passend scheinende Menge in ein trocknes Becherglas schüttet, wieder wägt, eine zweite Portion in ein anderes Becherglas bringt, wieder wägt etc. — Jede Portion löse man in etwa 20 bis 30 CC. Wasser und füge etwa 3 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von reinem einfach chromsaurem Kali zu.

Man fülle jetzt eine Quetschhahnbürette (bei sehr genauen Bestimmungen am besten eine solche mit Erdmann'schem Schwimmer) mit der nach Angabe bereiteten, annähernd richtigen, aber noch etwas zu concentrirten Silberlösung bis zum Nullpunkt und lasse sie langsam und unter gutem Umrühren in die in einem der Bechergläser enthaltene rein hellgelbe Lösung tröpfeln. Jeder Tropfen erzeugt da, wo er einfällt, einen rothen Fleck, der aber, da sich das dort entstandene chromsaure Silberoxyd mit dem Chlormetall sogleich wieder umsetzt, beim Umrühren verschwindet. Endlich aber ist die schwache Röthung bleibend. Jetzt ist alles Chlor an Silber gebunden und ein wenig chromsaures Silberoxyd entstanden. Man liest den Stand in der Bürette ab und berechnet, wieviel Silberlösung man zu einem $^1/_{10}$ Aeq., d. i. zu 5,850 Grm. Chlornatrium, gebraucht haben würde. Hätte man z. B. zu 0,110 Chlornatrium gebraucht 18,7 CC. Silberlösung, so würde also die Rechnung

$$0,110 : 18,7 = 5,850 : x$$

als x ergeben 994,5 CC.

Man stellt jetzt, ohne die Flüssigkeit von der ersten Probe wegzu-

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 384.

giessen, in gleicher Art einen zweiten und dann einen dritten Versuch an und hat natürlich dabei stets zu berücksichtigen, dass man dieselbe röthliche Nüance als Ende der Reaction gelten lässt. Die Resultate berechnet man in gleicher Weise. Wir nehmen den Fall, die beiden anderen Versuche hätten für 5,850 NaCl ergeben 995,0 und 993,0, so nimmt man von den drei Zahlen das Mittel, also 994,2, und weiss jetzt, dass man diese Zahl der CC. Silberlösung nur mit 5,8 CC. Wasser zu 1000 CC. zu ergänzen braucht, um die Lösung so zu stellen, dass 1000 CC. $^1/_{10}$ Aeq. Kochsalz entsprechen. Braucht man aber zu 994,2 CC. Silberlösung 5,8 CC. Wasser, so muss man, um den gleichen Verdünnungsgrad zu erzielen, zu 1000 CC. von jener 5,83 CC. Wasser setzen. — Man fülle daher mit der Silberlösung einen trocknen oder mit einem kleinen Theilchen der Silberlösung ausgespülten Literkolben genau bis zu der auf Einguss berechneten Marke, füge 5,83 CC. Wasser hinzu und mische nach Aufsetzung eines reinen und trocknen Kautschukstopfens.

Die Lösung muss jetzt der Natur der Sache nach richtig sein; es gewährt aber Beruhigung, sich hiervon durch einen besonderen Versuch zu überzeugen. Man spüle zu dem Ende die entleerte Bürette zunächst mit der richtigen Silberlösung aus, fülle sie damit und lasse letztere auf die noch abgewogene vierte Kochsalzmenge wirken. Die verbrauchten CC. Silberlösung müssen jetzt, multiplicirt mit 0,005850, das abgewogene Kochsalz genau angeben.

Ist man so im Besitze richtig gestellter Silberlösung und geübt, den Uebergangspunkt aus gelb in die rothe Nüance genau zu treffen, so ist man in der Lage, Chlorwasserstoffsäure oder Chlor in Form von in Wasser löslichen Chlormetallen genau zu bestimmen. Man hat dabei nur zu beachten, dass die Flüssigkeit nicht im geringsten sauer sein darf, denn freie Säuren lösen das chromsaure Silberoxyd, sondern dass sie neutral sein muss. Man macht daher die Lösung der abgewogenen Probe erforderlichen Falles durch Zusatz von Salpetersäure oder von kohlensaurem Natron neutral (eher ins Alkalische als ins Saure spielend), fügt etwa 3 Tropfen der Lösung von neutralem chromsaurem Kali und dann aus der Bürette Silberlösung zu, bis die röthliche Färbung eben eingetreten ist. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter lässt die gesuchte Chlorwasserstoffsäure oder das gesuchte Chlor des Chlormetalles finden, denn 1000 CC. der Silberlösung entsprechen 3,646 HCl, — 3,546 Chlor, — 5,850 NaCl etc., d. i. immer den Zehnteläquivalenten der gesuchten Körper.

Fürchtet man etwas zu viel Silberlösung zugesetzt zu haben, d. h. ist die Rothfärbung zu stark, so kann man von einer Kochsalzlösung, welche 5,850 Grm. im Liter enthält, welche also der Silberlösung gleichwerthig ist, 1 CC. zusetzen und dann mit dem Zufügen der Silberlösung neuerdings und recht vorsichtig bis zum Ende vorgehen. Man hat alsdann von der verbrauchten Silberlösung natürlich 1 CC. abzuziehen.

Die Resultate sind in hohem Grade befriedigend. Man beachte,

dass sie um so genauer werden müssen, je mehr man darauf achtet, die Flüssigkeiten bei Titrestellung und Versuch einander ziemlich gleich zu machen nach Volumen und Gehalt; denn sind ihre Mengen wesentlich verschieden, so sind natürlich die kleinen Quantitäten von salpetersaurem Silberoxyd nicht ganz gleich, welche zur Hervorbringung der röthlichen Nüance erfordert werden, — und sind die Gehalte an Chlormetallen sehr abweichend, so steht die kleine Menge Silberlösung, welche die Färbung hervorruft, zu der grossen, welche das Chlormetall ausfällt, im einen Falle nicht ganz in demselben Verhältnisse wie im andern. Da aber jene Menge an und für sich höchst gering ist und nur zwischen 0,05 und 0,10 CC. schwankt, so ist die hierdurch bedingte Ungenauigkeit selbst bei wesentlich verschiedenem Chlorgehalt der Flüssigkeiten bei Titrestellung und Gebrauch nur sehr unbedeutend. — Bliebe sich die zur Färbung erforderliche Menge Silberlösung ganz gleich, so würde man, um die besprochene kleine Ungenauigkeit ganz zu vermeiden, bei Titrestellung wie Versuch die betreffende Menge einfach abzuziehen haben; da dies aber nicht der Fall ist, sondern viel Chlorsilber etwas mehr chromsaures Silberoxyd zur sichtbaren Färbung erfordert, als wenig Chlorsilber, so wird durch diese Art des Operirens die Genauigkeit des Resultates nicht gesteigert.

β. Durch Silberlösung und Jodstärke, nach Pisani*). Man setzt zu der durch Salpetersäure angesäuerten Lösung des Chlormetalles Silberlösung von bekanntem Gehalte, bis letztere ein wenig vorwaltet, erwärmt und filtrirt. Im Filtrate bestimmt man den Ueberschuss des zugesetzten Silbers mit Jodstärkelösung (siehe S. 309), findet aus der Differenz die mit dem Chlor verbundene Menge Silber und berechnet hieraus die des Chlors. Resultate gut.

γ. Durch Quecksilberoxydlösung, nach Liebig**) (hauptsächlich zur Bestimmung des Chlors der im Harn enthaltenen Chlormetalle empfohlen).

aa. Princip: Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt in einer Harnstofflösung sogleich einen dicken weissen Niederschlag hervor; diese Fällung findet nicht statt durch eine Quecksilberchloridlösung. — Mischt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Chloralkalimetall, so bildet sich Quecksilberchlorid und salpetersaures Alkali. — Versetzt man daher eine Harnstofflösung mit Chlornatrium und tröpfelt eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an den Berührungspunkten eine weisse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich verschwindet, so lange das salpetersaure Quecksil-

*) Annal. d. mines, X. 83. — Jahresber. von Liebig und Kopp für 1856. 751.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 85. 297.

beroxyd sich noch mit dem Chlornatrium in obiger Weise umsetzt; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weisse Trübung hervor. Kennt man daher Maass und Gehalt der Quecksilberlösung, welche bis zur Erreichung dieses Punktes zugesetzt werden muss, so kennt man auch den Chlorgehalt der Lösung; denn 1 Aeq. Quecksilber in der verbrauchten Quecksilberlösung entspricht 1 Aeq. Chlor.

bb. Bereitung der salpetersauren Quecksilberoxydlösung. Da dieselbe ganz frei sein muss von anderen Metallen, so löst man zweckmässig aus krystallisirtem Quecksilberchlorid durch Natronlauge gefälltes und gut ausgewaschenes Oxyd in Salpetersäure. Man nehme 10,8 Grm. des getrockneten Oxyds, verdampfe die Lösung zur Syrupconsistenz und verdünne sie sodann mit Wasser auf 550 CC. — Auch aus mehrmals umkrystallisirtem salpetersaurem Quecksilberoxydul lässt sich die Lösung bereiten. Man löst es in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure, erhitzt zum Kochen, fügt starke Salpetersäure hinzu, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, verdampft zur Syrupconsistenz und verdünnt mit soviel Wasser, dass man eine Lösung von einer einigermaassen richtigen Concentration erhält.

cc. Diese Lösung titrirt man jetzt mit Hülfe einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte, welche Liebig in der Art bereitet, dass er 20 CC. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von reinem Steinsalz oder chemisch reinem Chlornatrium mit 298,4 CC. Wasser mischt. Jeder CC. der so erhaltenen Lösung enthält 20 Milligr. Kochsalz.

Von dieser Kochsalzlösung misst man 10 CC. ab, bringt dieselben in ein kleines Becherglas und setzt 3 CC. einer Harnstofflösung zu, die in 100 CC. 4 Grm. Harnstoff enthält.

Man tröpfelt nun unter Umschütteln von der zu titrirenden Quecksilberlösung aus der Ausguss- oder Quetschhahnbürette so lange zu, bis eben ein deutlicher, auch beim Umschütteln bleibender Niederschlag entsteht*).

dd. Hat man so festgestellt, wieviel CC. der Quecksilberlösung 10 CC. Kochsalzlösung = 0,2 Grm. Chlornatrium entsprechen, so ist sie zur Anwendung direct geeignet, wenn man eine kleine Rechnung nicht scheut. Will man diese umgehen, so verdünnt man die Quecksilberlösung in der Art, dass jeder Cubikcentimeter einer ganzen Zahl von Milligrammen Kochsalz oder Chlor ent-

*) Ein blosses Opalisiren der Flüssigkeit darf man nicht berücksichtigen, es rührt von einer Spur von fremden Metallen her und wird als nicht zur Probe gehörig leicht daran erkannt, dass sich die Trübung bei weiterem Zusatz der Quecksilberlösung nicht vermehrt.

spricht. Liebig verdünnt sie so, dass 1 CC. 0,010 Chlornatrium entspricht. —

ee. Soll die genannte Probeflüssigkeit zur Prüfung von Lösungen angewendet werden, welche viel fremde Salze oder Harnstoff im Ueberschuss enthalten, so versetzt man die abgemessenen 10 CC. Chlornatriumlösung nicht nur mit 3 CC. Harnstofflösung, sondern auch mit 5 CC. kalt gesättigter Glaubersalzlösung *), ehe man die Quecksilberlösung zutröpfelt. Resultate genau.

Hat man Kochsalzlösung vorräthig, welche $^1/_{10}$ Aeq. = 5,850 Grm. im Liter enthält, so kann man natürlicher Weise den Gehalt der Quecksilberlösung auch auf diese feststellen.

δ. *Auf alkalimetrischem Wege* (nach Bohlig**). Man fügt erforderlichen Falles zu der zu untersuchenden Lösung, zur Ausfällung alkalischer Erden, Erden oder Metalloxyde, kohlensaures Kali in nicht zu grossem Ueberschusse, verdünnt auf 250 CC., mischt, filtrirt und bestimmt zunächst in 50 CC. die Alkalinität nach §. 220. 125 CC. des Filtrates versetzt man sodann in einem 250 CC. fassenden Messkolben mit reinem Silberoxyd im Ueberschuss, füllt bis zur Marke mit Wasser und schüttelt öfters bei Lichtabschluss. Nach Verlauf einiger Minuten filtrirt man durch ein trocknes Faltenfilter, pipettirt 100 CC. des Filtrates (entsprechend 50 CC. der ursprünglichen Flüssigkeit) und bestimmt wieder die Alkalinität. Die Differenz der hier und der zuvor verbrauchten CC. der Normalsäure entspricht dem Chlorgehalt der untersuchten Lösung. Das Resultat ist natürlich nur dann richtig, wenn sich ein anderer Theil des letzten Filtrates als frei von Chlor zeigt. Die Bohlig'sche Methode eignet sich besonders für technische Untersuchungen.

Von den angeführten maassanalytischen Bestimmungsweisen des Chlors verdient die erste in allen gewöhnlichen Fällen den Vorzug, bei Harnanalysen ist sie jedoch nicht anwendbar, weil mit dem Chlorsilber Verbindungen des Silberoxyds mit Farbstoffen etc. niedergeschlagen werden (C. Neubauer***). Die unter b. *β.* mitgetheilte Methode von Pisani ist namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Chlormengen vor-

*) Der Grund dieses Zusatzes ist der, dass der salpetersaure Quecksilberoxyd-Harnstoff in reinem Wasser leichter löslich ist, als in salzhaltigem, und dass man daher das Lösungsvermögen der Flüssigkeiten beim Titriren und bei der Anwendung möglichst gleich machen muss, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 314.

***) Um die Methode auch bei Harn anwendbar zu machen, erhitzt R. Pribram (Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 428) 10 CC. Harn mit 50 CC. einer Lösung von reinem übermangansaurem Kali (1 bis 2 Grm. Salz im Liter enthaltend) zu gelindem Sieden, filtrirt die bald entstehenden braunen Flocken ab, wäscht sie aus und bestimmt im Filtrate das Chlor nach b. *α*

geschlagen und geeignet, aber dann nicht anwendbar, wenn — wie bei Salpeteruntersuchungen — grosse Mengen salpetersaurer Alkalien zugegen sind (S. 304).

II. Trennung des Chlors von den Metallen.

a. *In löslichen Chlormetallen.*

Man verfährt genau wie in I. a. Im Filtrate trennt man die zu bestimmenden Metalle vom überschüssigen Silbersalz nach den im fünften Abschnitte anzugebenden Methoden. — Auch durch kalte Digestion mit Silberoxyd oder kohlensaurem Silberoxyd lassen sich die in Wasser löslichen Chlormetalle vollständig zerlegen. Man erhält Chlorsilber, während das mit dem Chlor verbunden gewesene Metall als Oxyd oder kohlensaures Salz je nach Umständen gelöst bleibt oder mit dem Chlorsilber niederfällt. Man beachte, dass in das Filtrat Spuren von Silberoxyd oder kohlensaurem Silberoxyd übergehen.

Die Abscheidung des Chlors als Chlorsilber erleidet beim Zinnchlorid und Quecksilberchlorid, bei den Chlorverbindungen des Antimons, beim grünen Chromchlorid und beim Platinchlorid Ausnahmen.

α. Aus Zinnchloridlösung würde salpetersaures Silberoxyd neben Chlorsilber Zinnoxyd-Silberoxyd niederschlagen. Man versetzt daher eine solche zur Ausfällung des Zinns mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon, kocht, lässt absitzen, decantirt, filtrirt (vergl. §. 126. 1. b.) und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung. Löwenthal, von welchem diese Methode herrührt, hat ihre Genauigkeit bewiesen*).

β. Aus Quecksilberchloridlösung schlägt sich bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd quecksilberhaltiges Chlorsilber nieder. Man fällt daher zunächst das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, der in gehörigem Ueberschuss anzuwenden ist, und bestimmt das Chlor im Filtrate nach §. 169.

γ. Auf die in *β.* angegebene Art zerlegt man auch die Chlorverbindungen des Antimons. Die Ausscheidung basischen Salzes beim Verdünnen mit Wasser muss durch Zusatz von Weinsäure vermieden werden. Das Schwefelantimon ist der Sicherheit halber auf Chlorgehalt zu prüfen.

δ. Aus der Lösung des grünen Chromchlorids wird durch Silberlösung nicht alles Chlor ausgefällt (Péligot). Man schlägt daher zuerst das Chrom durch Ammon nieder, filtrirt und fällt im Filtrat das Chlor nach I. a.

ε. Aus Platinchloridlösung fällt salpetersaures Silberoxyd Platinchlorür-Chlorsilber (Comaille**). Man muss daher entweder das Platinchlorid im Wasserstoffstrom glühen und das entstehende Chlorwasser-

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 371. **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 121.

stoffgas in Silberlösung leiten (Bonsdorff), oder die Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Natron eindampfen, den Rückstand in einem Platintiegel schmelzen und das Chlor in der Wasserlösung der Schmelze bestimmen, oder aber nach Topsöe's*) Angabe die mässig verdünnte Lösung in der Kälte mit Zinkspänen digeriren, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, dann Ammon im Ueberschuss zufügen, auf dem Wasserbade erhitzen, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt und somit alles Platin gefällt ist, und im Filtrate das Chlor bestimmen.

b. *In unlöslichen Chlormetallen.*

α. In solchen, welche sich in Salpetersäure lösen. Man bringt durch die genannte Säure ohne Anwendung von Wärme in Lösung und verfährt nach I. a.

β. In solchen, welche sich in Salpetersäure nicht lösen (Chlorblei, Chlorsilber, Quecksilberchlorür).

aa. Chlorblei zerlegt man durch Digestion mit doppelt kohlensauren Alkalien und Wasser. Verfahren genau wie bei der Zerlegung des schwefelsauren Bleioxyds (§. 132. II. b. *β.*).

bb. Chlorsilber glüht man in einem Porzellantiegel mit 3 Thln. kohlensauren Natron-Kalis bis zum Zusammensintern. Beim Behandeln mit Wasser bleibt das metallische Silber ungelöst, in Lösung hat man Chloralkalimetall, mit welchem nach I. a. zu verfahren ist.

Auch durch längere Digestion mit reinem (durch Wasserstoff reducirtem) Eisen (weniger gut mit Zink) und verdünnter Schwefelsäure kann man Chlorsilber leicht zerlegen. Das ausgeschiedene metallische Silber lässt sich, nachdem man es ausgewaschen, mit etwas verdünnter Schwefelsäure erhitzt und wieder ausgewaschen hat, als solches wägen (man prüfe später, ob es sich klar in Salpetersäure löst); in der entstandenen, Eisenchlorür, beziehungsweise Chlorzink, enthaltenden Lösung bestimmt man das Chlor nach I. a.

cc. Quecksilberchlorür zerlegt man durch Digestion mit Natron- oder Kalilauge. Im Filtrat bestimmt man das Chlor nach I. a. Das Oxydul löst man in Salpetersäure oder Königswasser und bestimmt das Quecksilber nach §. 117 oder §. 118.

c. *Die löslichen Chlorverbindungen der Metalle der vierten, fünften und sechsten Gruppe* können meist auch durch Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelammonium zerlegt werden. Das Chlor bestimmt man alsdann im Filtrate nach §. 169. Man unterlasse nicht, die Schwefelmetalle auf Chlorgehalt zu prüfen. Aus manchen Chlorverbindungen,

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 30.

z. B. dem Chlorcadmium, erhält man zwar durch Schwefelammonium, nicht aber durch Schwefelwasserstoff chlorfreie Schwefelmetalle.

d. In vielen Chlormetallen (z. B. denen der ersten und zweiten Gruppe) kann das Chlor auch aus dem Verluste bestimmt werden, indem man die Basis durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen in schwefelsaures Salz verwandelt und als solches wägt. (Diese Methode ist unzulässig bei Chlorsilber und Chlorblei, welche nur schwierig und unvollkommen, sowie bei Quecksilberchlorid und Zinnchlorid, welche nicht oder fast nicht durch Schwefelsäure zerlegt werden.)

Anhang: Bestimmung des Chlors im freien Zustande.

§. 142.

Die Bestimmung des Chlors im freien Zustande kann nach gewichtsanalytischen wie nach maassanalytischen Methoden ausgeführt werden. Die letzteren verdienen in den meisten Fällen den Vorzug. Von den zahlreichen maassanalytischen Methoden, welche in Vorschlag gekommen sind, führe ich hier nur die an, welche unzweifelhaft die genaueste und dabei auch die bequemste ist*).

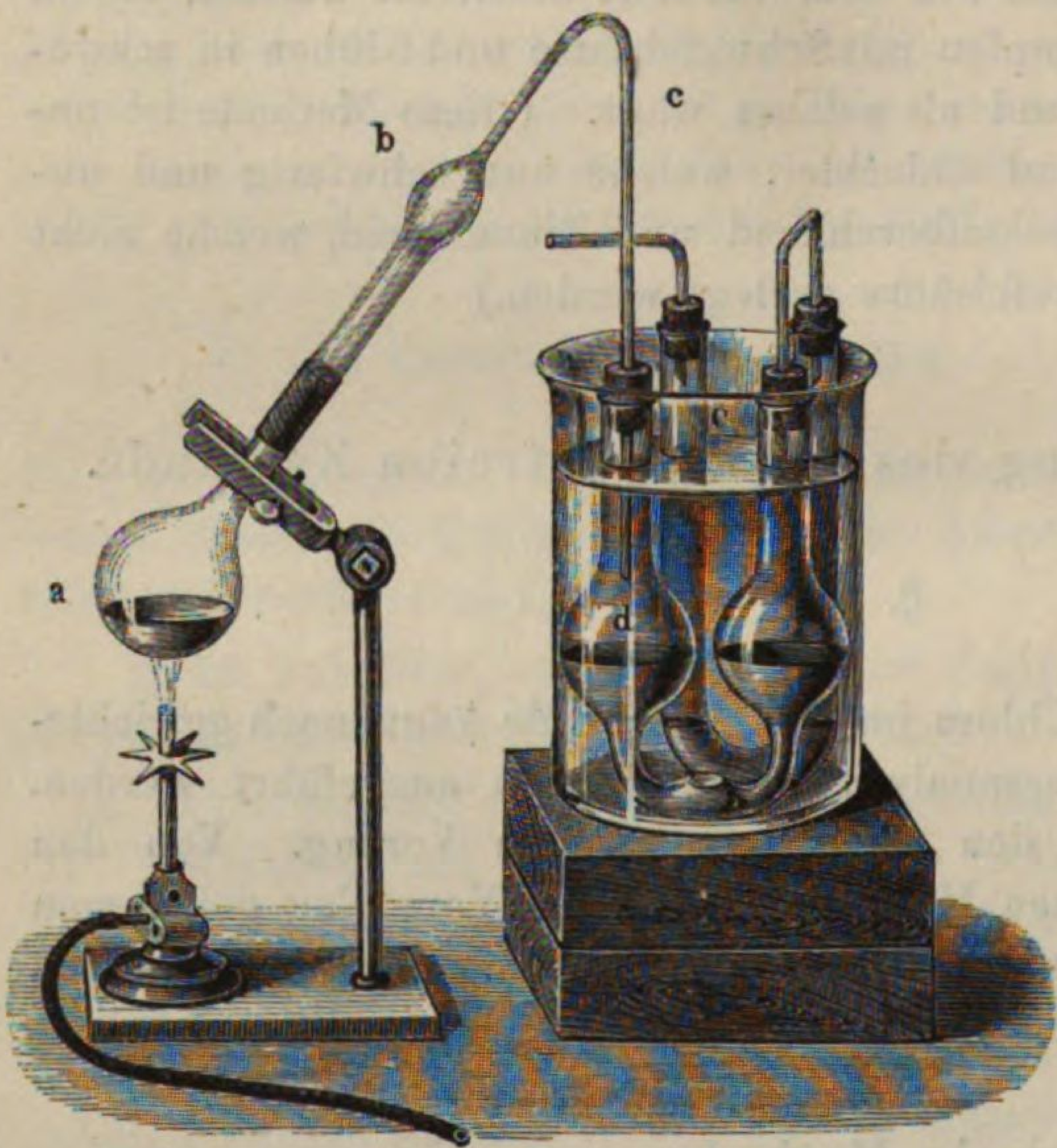
1. Maassanalytische Methode.

Mit Jodkalium (nach Bunsen). Man bringt das Chlor — gasförmig oder in Wasser gelöst — mit einer überschüssigen Lösung von Jodkalium in Wasser zusammen. Jedes Aequivalent Chlor setzt 1 Aeq. Jod in Freiheit, welches durch Vermittelung des überschüssigen Jodkaliums gelöst bleibt. Bestimmt man das Jod mittelst unterschwefligsauren Natrons nach §. 146, so kennt man somit auch die Menge des Chlors und zwar mit der grössten Genauigkeit. — Handelt es sich darum, das Chlor in Chlorwasser zu bestimmen, so misst man dies am besten mit einer Saugpipette ab. Man verbindet deren oberes Ende zu dem Behufe mit einem Rohre, welches zwischen Baumwolle gelagertes feuchtes Kalkhydrat oder Natronkalk enthält, auf dass man beim Saugen nicht belästigt wird. Nachdem die Pipette richtig gefüllt ist, lässt man ihren Inhalt unter Umrühren in überschüssige Jodkaliumlösung (1 Jodkalium auf 10 Wasser) fliessen. Ob die Jodkaliumlösung genügend vorwaltet, erkennt man daran, dass man eine klare braune Flüssigkeit erhält. — Entwickelt sich das Chlor gasförmig, so bedient man sich entweder des in §. 130 I. e. β. angegebenen Apparates, oder des folgenden, welcher sich namentlich auch dann gut eignet, wenn das Chlor nicht rein, sondern mit anderen Gasen gemengt ist.

*) Vergl. auch im speciellen Theile den Abschnitt über Chlorimetrie.

a ist das Kölbchen, aus welchem man das Chlor durch Kochen der Substanz mit Salzsäure, unter Zufügung eines compacten Stückchens Magnesit (S. 382), entwickelt; es ist mit der Röhre *b* durch einen schwefelfreien oder durch Auskochen mit verdünnter Kalilauge und gutes Auswaschen entschwefelten Kautschukschlauch verbunden. Die an die Kugel von *b* angelöthete dünnere Röhre *c* führt durch den entschwefelten Kautschukstopfen der U-förmigen Kugelröhre *d*, welche Jodkaliumlösung enthält und die der Sicherheit halber noch mit der gleichfalls Jodkaliumlösung enthaltenden U-förmigen Röhre *e* verbunden ist. — Beide Röhren stehen in einem mit Wasser gefüllten Becherglase. Der Apparat bietet die Annehmlichkeit, dass ein Zurücksteigen leicht vermieden wird, — dass die Jodkaliumlösung kalt bleibt, und die Absorption eine ganz vollständige ist. — Nachdem durch längeres Kochen alles Chlor ausgetrieben, lüftet man den Stopfen von *d*, spült *d* und *e* in ein Becherglas aus und titrirt mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146.).

Fig. 96.



2. Gewichtsanalytische Methode.

Man bringt die auf Chlor zu prüfende Flüssigkeit, welche frei von Schwefelsäure sein muss, z. B. 30 Grm. Chlorwasser, mit einer etwas überschüssigen Menge von unterschwefligsaurem Natron, z. B. 0,5 Grm., in einem Stöpselglase zusammen, verschliesst letzteres und stellt es kurze Zeit warm. Der Geruch des Chlors ist alsdann verschwunden. Man erhitzt jetzt mit etwas überschüssiger Salzsäure zum Sieden, um das unzersetzte unterschwefligsaure Natron zu zerstören, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure mit Baryt (§. 132). 1 Aeq. Schwefelsäure entspricht 2 Aeq. Chlor (Wicke*).

Ist in einer Flüssigkeit Salzsäure oder ein Chlormetall und freies Chlor enthalten, so lässt sich das gebundene Chlor neben dem

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 99. 99.

freien in folgender Weise bestimmen: Man versetzt einen gewogenen Theil der Flüssigkeit mit wässeriger schwefliger Säure, so dass letztere vorwaltet, fügt nach einiger Zeit Salpetersäure und dann etwas chromsaures Kali zu, um den Ueberschuss der schwefligen Säure zu zerstören, und fällt die Gesammtmenge des Chlors als Chlorsilber. Bestimmt man jetzt in einer zweiten gewogenen Portion der Flüssigkeit die Menge des freien Chlors mittelst Jodkaliums, so ergibt die Differenz die Quantität des gebundenen*).

Nachdem wir gesehen haben, wie einfach und genau sich freies Chlor mit Hülfe der Bunsen'schen Methode bestimmen lässt, ergibt sich leicht, dass alle Oxyde und Superoxyde, welche beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor liefern, in der Art analysirt werden können, dass man sie, unter Zufügung eines compacten Stückchens Magnesit (S. 382), mit concentrirter Salzsäure erhitzt und das entwickelte Chlor bestimmt.

In Betreff der Ausführung vergleiche §. 142. 1.

§. 143.

2. Bromwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

a. Gewichtsanalytische Bestimmungsmethode.

Bestimmung des Broms als Bromsilber. Hat man freie Bromwasserstoffsäure in einer von Chlorwasserstoff oder Chlormetallen freien Lösung, so fällt man mit Silberlösung und verfährt in allen Stücken wie bei Chlorwasserstoff, §. 141. Eigenschaften des Bromsilbers §. 94. 2. — Resultate völlig genau.

b. Maassanalytische Bestimmungsmethoden.

Ebenso wie die Chlorwasserstoffsäure und das Chlor in den Chloralkalimetallen lässt sich auch das Brom in den analogen Verbindungen durch *titrirte Silberlösung* (§. 141. I. b. α.), durch *Silberlösung und Jodstärke*

*) Versetzt man Chlorwasser geradezu mit Silberlösung, so erhält man nur $^5/_6$ des Chlors als Chlorsilber: $6\,Cl + 6\,AgO = 5\,AgCl + AgO, ClO_5$ (H. Rose, Weltzien, Annal. d. Chem. u. Pharm. 91. 45). — Versetzt man Chlorwasser mit Ammon im Ueberschuss, so bildet sich anfangs Chlorammonium und unterchlorigsaures Ammon, welches letztere dann allmählich in Stickgas und Chlorammonium zerfällt; es bildet sich aber ausserdem auch etwas chlorsaures Ammon (Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 84. 386, Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 59).

(§. 141. I b. β.) und auf *alkalimetrischem Wege* (§. 141. I. b. δ.) bestimmen. Aber diese Methoden können selten zur Anwendung kommen, da sie nur bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff und Chlormetallen brauchbar sind.

Es muss daher auch noch der folgenden Methoden Erwähnung geschehen, welche namentlich bestimmt sind, kleine Brommengen in Chlormetalle enthaltenden Lösungen zu bestimmen, wennschon dieselben in Betreff ihrer Genauigkeit sehr viel zu wünschen übrig lassen*).

α. *Bestimmung mit Chlorwasser und Chloroform* nach A. Reimann**). Die Methode beruht darauf, dass Chlor das Brom aus Brommetallen erst in Freiheit setzt und dann zu Chlorbrom bindet, so wie auf dem Umstande, dass Brom Chloroform gelb bis orange färbt, während Chlorbrom demselben nur eine weissgelbe Färbung mittheilt. — Man versetzt die ein alkalisches Brommetall in neutraler Lösung enthaltende Flüssigkeit in einem Stöpselglase mit einem haselnussgrossen Tropfen reinen Chloroforms und fügt alsdann Chlorwasser von bestimmtem Gehalte aus einer durch Umhüllung mit schwarzem Papier gegen Lichteinwirkung geschützten Bürette zu. Beim Umschütteln wird das Chloroform gelb, bei weiterem Zusatz von Chlorwasser orange, darauf wieder gelb und endlich, in dem Augenblicke, wo auf 1 Aeq. Brom 2 Aeq. Chlor verbraucht sind, gelblichweiss ($KBr + 2\,Cl = KCl + BrCl$). Die Erkennung der Endreaction erfordert grosse Uebung und Gewandtheit. Man erleichtert sich das Erkennen dadurch, dass man die Flasche auf weisses Papier stellt und die Farbe des Chloroforms mit der einer verdünnten Lösung von neutralem chromsaurem Kali von der geforderten Färbung vergleicht. Die Concentration des Chlorwassers richtet sich nach der Menge des zu bestimmenden Broms. Man wähle sie so, dass man etwa 100 CC. im Ganzen verbraucht. Den Gehalt des Chlorwassers bestimmt man mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron (§. 142. 1.). — Die Methode eignet sich nach Reimann namentlich zur Bestimmung kleiner Brommengen in Mutterlaugen, Kelp etc. — Die Resultate sind annähernd, z. B. 0,0180 statt 0,0185, — 0,055 statt 0,059, — 0,0112 statt 0,0100 etc. — Enthalten die Flüssigkeiten organische Substanzen, so verdampfe man die mit Aetznatron alkalisch gemachte Flüssigkeit, glühe den erhaltenen Rückstand in einer Silberschale, lauge aus, neutralisire genau mit Salzsäure und prüfe dann.

β. Mit Chlorwasser unter Erhitzen nach Figuier***). Die Grundlage dieses Verfahrens ist die, dass in einer Auflösung von Brommetall 1 Aeq. Brom durch 1 Aeq. Chlor in Freiheit gesetzt wird, sowie, dass Brom eine wässerige Lösung gelb färbt und beim Kochen leicht entweicht, so dass die erst gelbe Lösung wieder farblos wird.

*) Vergl. auch §. 169. **) Annal d. Chem. und Pharm. 115. 140.

***) Annal. de Chim. et de Phys. 33. 303. — Journ. f. prakt. Chem. 54. 293. Zur Bestimmung des Broms in Mutterlaugen vorgeschlagen und anzuwenden.

Das Chlor wird in verdünnter wässeriger Lösung angewandt. Man titrirt sie unmittelbar vor der Anwendung, indem man sie auf eine mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte Bromnatriumlösung von bekanntem Gehalte wirken lässt (oder einfacher mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron nach §. 142. 1.), und wendet sie alsdann auf die Mutterlauge an. Man erhitzt diese in einem Kolben bis fast zum Kochen, setzt dann das Chlorwasser aus der mit schwarzem Papier umhüllten Bürette zu, erhitzt etwa 3 Minuten, wodurch die Flüssigkeit sich wieder entfärbt, lässt 2 Minuten abkühlen, tröpfelt wieder Chlorwasser zu und fährt so fort, bis sich die Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Chlorwasser nicht mehr färbt. — Dauern die Versuche mehrere Stunden, so titrirt man das Chlorwasser zuletzt nochmals und legt den mittleren Gehalt der Berechnung zu Grunde. — Alkalische Flüssigkeiten sind mit Salzsäure etwas anzusäuern. Eisenoxydul, Manganoxydul, Jod und organische Materien dürfen nicht zugegen sein. Mutterlaugen, welche durch letztere gelb gefärbt sind, verdampft man am besten zur Trockne, glüht gelinde, behandelt den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Beim Abdampfen der Lösungen zur Trockne muss kohlensaures Natron zugesetzt werden, weil Chlor- und Brommagnesium dabei Chlor- und Bromwasserstoff entweichen lassen.

Nach meinen Erfahrungen gelingt die Bestimmung am besten, wenn man die Lauge in einem Kolben erhitzt, der mit einem Stopfen mit drei Bohrungen versehen ist. Durch die eine wird Kohlensäure bis auf den Boden des Kolbens eingeleitet, durch die mittlere führt die lange Spitze der das Chlorwasser enthaltenden Bürette, durch die dritte wird die Kohlensäure sammt dem in Freiheit gesetzten Brom abgeleitet. Man arbeitet, während man die Flüssigkeit in gelindem Sieden erhält. Die Versuche lassen sich so relativ rasch beendigen und liefern brauchbare Resultate.

γ. Colorimetrische Methode nach Heine*). Man macht das Brom durch Chlor frei, nimmt es in Aether auf, vergleicht die Lösung mit einer ätherischen Bromlösung von bekanntem Gehalt in Betreff ihrer Farbe und findet so die Brommenge. Fehling**) prüfte dies Verfahren und erhielt befriedigende Resultate. Man ersieht, dass man den Bromgehalt der Flüssigkeit einigermaassen kennen muss, ehe man es anwenden kann. Da die von Fehling geprüfte Soole in 60 Grm. höchstens 0,02 Grm. Brom enthalten konnte, so stellte er sich, indem er zu je 60 Grm. gesättigter Kochsalzlösung steigende Mengen von Bromkalium setzte, 10 Probelösungen dar von 0,002 Grm. bis 0,020 Grm. Bromgehalt. Zu den Probeflüssigkeiten ward ein gleiches Volumen Aether gesetzt, und dann Chlorwasser, bis die Farbe des Aethers nicht mehr

*) Journ. f. prakt. Chem. 36. 184., zur Bestimmung des Broms in Mutterlaugen vorgeschlagen und dienlich.

**) Journ. f. prakt. Chem. 45. 269.

dunkler wurde. (Da es von grösster Wichtigkeit ist, diesen Punkt genau zu treffen, indem zu wenig wie zu viel Chlor die Farbe heller erscheinen lässt, so stellte Fehling jede Probeflüssigkeit dreimal dar und wählte die dunkelste zum Vergleich.) — Von der zu untersuchenden Mutterlauge nimmt man jetzt ebenfalls 60 Grm. (am besten durch Abmessen zu bestimmen), setzt dieselbe Menge Aether zu, wie bei den Probeflüssigkeiten, und dann Chlorwasser. Jeder Versuch wird mehrmals wiederholt. Directes Sonnenlicht ist zu vermeiden, rasches Operiren erforderlich. — Statt des Aethers habe ich schon in der vorigen Auflage Chloroform oder Schwefelkohlenstoff empfohlen. Caignet*) arbeitete in dieser Weise. Er ersetzte das Chlorwasser durch unterchlorigsaures Natron und entfernte von Zeit zu Zeit den gefärbten Schwefelkohlenstoff, um den Endpunkt besser treffen zu können.

II. Trennung des Broms von den Metallen.

Die Brommetalle werden genau so wie die entsprechenden Chlormetalle analysirt, und zwar lassen sich sämmtliche bei Chlor unter a. bis d. angeführte Methoden anwenden. Bei Zerlegung von Bromverbindungen durch Schwefelsäure (vergl. §. 141. II. d.) nehme man keine Platintiegel, indem diese durch das freiwerdende Brom angegriffen würden, sondern Porzellantiegel. Man beachte, dass nicht alle Brommetalle durch Schwefelsäurehydrat vollständig zerlegt werden können; es gelingt dies namentlich nicht bei dem Quecksilberbromid. Durch Eindampfen mit Salzsäure unter Zusatz überschüssigen Chlorwassers können die löslichen Brommetalle in Chlormetalle übergeführt werden; doch ist dieses Verfahren nur bei den Verbindungen anwendbar, bei denen eine Verflüchtigung von Chlormetall mit den Wasserdämpfen nicht eintreten kann, also z. B. nicht bei Bromquecksilber.

Anhang: Bestimmung des freien Broms.

§. 144.

Hat man Brom in wässeriger Lösung, oder entwickelt es sich gasförmig, so lässt man jene oder dieses auf überschüssige Jodkaliumlösung wirken. Jedes Aequivalent Brom setzt 1 Aeq. Jod in Freiheit, welches man am bequemsten mittelst unterschwefligsauren Natrons (§. 146.) bestimmt. In Betreff der Art, in welcher man Brom am besten auf Jodkalium einwirken lässt, vergl. §. 142. 1.

Die Bestimmung freien Broms neben Bromwasserstoff oder Brommetall geschieht in ganz derselben Weise, in welcher man Chlor neben Chlorwasserstoff bestimmt, vergl. §. 142.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 427.

§. 145.

3. Jodwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Zur Bestimmung der Jodwasserstoffsäure oder, was damit gleichbedeutend, des Jods in Jodalkalimetallen, stehen gute gewichts- und maassanalytische Methoden zu Gebote*).

a. Gewichtsanalytische Methoden.

α. Bestimmung des Jods als Jodsilber. Hat man Jodwasserstoffsäure in einer von Chlor- und Bromwasserstoff freien Lösung, so fällt man mit salpetersaurem Silberoxyd, fügt dann erst Salpetersäure zu und verfährt genau wie bei Chlorwasserstoffsäure (§. 141). War die Lösung durch freies Jod gefärbt, so setzt man zuvor vorsichtig etwas schweflige Säure zu bis zur Entfärbung. — Die am Filter haftenden Jodsilbertheilchen werden beim Einäschern desselben nicht reducirt, wohl aber kann bei zu starkem Glühen sich etwas Jodsilber verflüchtigen. Man befreie daher das Filter möglichst von Jodsilber und vermeide zu hohe Temperatur beim Einäschern. Eigenschaften des Jodsilbers §. 94. 3. Resultate völlig genau.

β. Bestimmung des Jods als Palladiumjodür. Diese zuerst von Lassaigne angegebene Methode kommt lediglich bei Scheidungen der Jodwasserstoffsäure von Chlor- und Bromwasserstoffsäure in Anwendung und hat für diesen Zweck hohen Werth. Man versetzt die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung (welche keinen Weingeist enthalten darf) mit Palladiumchlorürlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt 24 bis 48 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtrirt den braunschwarzen Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit warmem Wasser aus und trocknet im Wasserbade bei 100⁰, bis der Niederschlag constantes Gewicht zeigt. — Eigenschaften des Niederschlages §. 94. 3. Die Methode gibt sehr befriedigende Resultate.

Statt das Palladiumjodür zu trocknen und als solches zu wägen, kann man dasselbe auch in einem Porzellan- oder Platintiegel (letzterer wird durch die Operation nicht angegriffen) im Wasserstoffstrome glühen und aus dem rückbleibenden metallischen Palladium das Jod berechnen (H. Rose). Vergl. hierzu §. 122. 1.

b. Maassanalytische Methoden.

α. Die bei Chlorwasserstoff angeführten maassanalytischen Methoden durch *Fällung mit Silberlösung* (§. 141. I. b. *α.*), durch *Silberlösung*

*) In Betreff derer, die nur bei Trennungen des Jods von Brom und Chlor dienen, vergl. auch §. 169.

und Jodstärke (§. 141. I. b. *β.*), sowie die *alkalimetrische Methode* (§. 141. I. b. *δ.*) lassen sich auch bei Jodwasserstoffsäure und Jodalkalimetallen anwenden, natürlich aber nur dann, wenn Chlor- und Bromverbindungen nicht zugegen sind.

β. Mit salpetriger Säure und Schwefelkohlenstoff. Diese ausgezeichnete Methode, welche in meinem Laboratorium seit langer Zeit in sehr häufigem Gebrauche ist, lässt sich sowohl zur Bestimmung kleiner wie grosser Jodmengen gebrauchen.

Man hat dazu nöthig:

aa. Eine Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt. Dieselbe wird bereitet, indem man reines Jodkalium bei 180° trocknet (vergl. S. 135) und eine genau abgewogene Menge (etwa 5 Grm.) in Wasser zu 1 Liter löst.

bb. Eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron, welche etwa 13,0 bis 13,5 Grm. des reinen krystallisirten Salzes im Liter enthält.

cc. Eine Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäurehydrat (durch Einleiten von salpetrigsaurem Gase in Schwefelsäurehydrat bis zur Sättigung zu bereiten).

dd. Reinen Schwefelkohlenstoff (S. 117).

ee. Eine Auflösung von doppelt kohlensaurem Natron (durch Lösen von 5 Grm. in 1000 CC. kaltem Wasser zu bereiten. Der Auflösung setzt man schliesslich 1 CC. Salzsäure zu).

Man beginnt damit, den Wirkungswerth der Auflösung des unterschwefligsauren Natrons für Jod festzustellen. Zu dem Ende bringt man 50 CC. der Jodkaliumlösung in eine Flasche mit gut eingeriebenem Glasstopfen von etwa 400 CC. Inhalt, fügt etwa 150 CC. Wasser und 20 CC. Schwefelkohlenstoff, etwas verdünnte Schwefelsäure und dann etwa 10 Tropfen von der Auflösung der salpetrigen Säure in Schwefelsäurehydrat zu. Nach aufgesetztem Stopfen schüttelt man anhaltend und kräftig, lässt absitzen, fügt nochmals einige Tropfen der Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäurehydrat zu und überzeugt sich hierdurch, dass alles Jod in Freiheit gesetzt ist. Nach abermaligem Schütteln und Absitzen giesst man die überstehende Flüssigkeit möglichst vollkommen unter Zurücklassung des violett gefärbten Schwefelkohlenstoffs in eine grössere Kochflasche ab, bringt in die Stöpselflasche wieder etwa 200 CC. Wasser, schüttelt tüchtig, giesst das Wasser in die grössere Kochflasche und wiederholt dieses Auswaschen, bis das letzte Wasser gar nicht mehr sauer reagirt. Zu dem Inhalt der Kochflasche bringt man etwa 10 CC. Schwefelkohlenstoff, schüttelt tüchtig, giesst in eine zweite Kochflasche ab, wäscht den Schwefelkohlenstoff etwas aus und schüttelt schliesslich auch den Inhalt der zweiten Kochflasche nochmals mit etwas Schwefelkohlenstoff, wobei derselbe in der Regel sich nur noch schwach färbt. Man sammelt jetzt den Schwefelkohlenstoff aus den beiden Kochflaschen auf einem mit Wasser benetzten Filter, wäscht ihn

aus, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirt, stellt den Trichter dann auf die Stöpselflasche, durchbohrt die Spitze und lässt hierdurch den Schwefelkohlenstoff aus dem Filter zu der Hauptmenge fliessen. Nunmehr hat man alles Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst in der Flasche. Man bringt jetzt 30 CC. der Auflösung des doppelt kohlensauren Natrons hinzu und lässt dann aus einer Quetschhahnbürette unter geeignetem Umschütteln so lange von der Auflösung des unterschwefligsauren Natrons zufliessen, bis der Schwefelkohlenstoff eben vollständig entfärbt ist. Die verbrauchten Cubikcentimeter entsprechen dem in 50 CC. der Jodkaliumlösung enthaltenen Jod.

Gilt es nun den Jodgehalt einer unbekannten Flüssigkeit zu untersuchen, so verfährt man ganz in derselben Weise und berechnet das Jod aus der verbrauchten Menge der Lösung des unterschwefligsauren Natrons von nunmehr bekanntem Wirkungswerthe. — Da derselbe sich nicht ganz gleichbleibt, muss man ihn bei jeder neuen Versuchsreihe neu bestimmen. — Ein Gehalt der Flüssigkeiten an Chlormetallen ist auf das Resultat ohne jeden Einfluss. — Handelt es sich um Bestimmung sehr kleiner Jodmengen, so nimmt man die Flüssigkeiten zehnmal verdünnter, arbeitet auch mit geringeren Mengen und in kleineren Gefässen.

Die Uebereinstimmung und Genauigkeit der Resultate sind durchaus befriedigend.

γ. *Mit übermangansaurem Kali* nach Reinige*). Diese rasch ausführbare und gute Resultate liefernde Methode beruht auf der Thatsache, dass Jodkalium oder überhaupt Jodalkalimetalle mit übermangansaurem Kali sich nach folgender Gleichung umsetzen:

$$KJ + 2\,(KO, Mn_2O_7) = KO, JO_5 + 2\,KO + 4\,MnO_2,$$

eine Reaction, welche von Péan de Saint-Gilles**) zuerst zur maassanalytischen Bestimmung des Jods empfohlen worden ist. Siedhitze beschleunigt die Zersetzung und bei sehr verdünnten Lösungen setzt man etwas kohlensaures Alkali zu, um den Process einzuleiten. — Da Chlor- und Brommetalle durch übermangansaures Kali eine Veränderung nicht erleiden, so ist deren Anwesenheit ohne Einfluss auf die Jodbestimmung.

Man bedarf einer Lösung von übermangansaurem Kali (deren Wirkungswerth entweder nach §. 112. 2. a. (S. 274) oder auch in der Weise festgestellt wird, dass man dieselbe in der hier zu beschreibenden Weise auf eine Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalte, vergl. β., wirken lässt; die Chamäleonlösung kann etwa 5 Grm. des Salzes im Liter enthalten) und einer verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron (etwa 5 Grm. im Liter enthaltend). Da letztere dazu bestimmt ist, den Ueberschuss des übermangansauren Kalis zu bestimmen, so muss zuvor ermittelt werden, wie viel man von derselben gebraucht, um ein bestimmtes

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 39. **) Compt. rend. 46. 624. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 222.

Volum der Lösung des übermangansauren Kalis in schwach alkalischer Lösung zu zersetzen ($KO, Mn_2O_7 + 6 [NaO, S_2O_2] = 2 MnO_2 + 3 [NaO, S_4O_5] + KO + 3 NaO$). Man misst zu dem Ende etwa 1 CC. der Lösung des übermangansauren Kalis ab, fügt viel Wasser, einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natron und dann von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr roth erscheint, was man bei stark verdünnten Lösungen ungeachtet der Ausscheidung des braunen Manganhyperoxydhydrates gut wahrnehmen kann.

Die alles Jod als Jodalkalimetall enthaltende Lösung erhitzt man nach Zusatz von etwas kohlensaurem Kali oder Natron zum gelinden Sieden und setzt nach und nach von der Chamäleonlösung zu, bis die Flüssigkeit, in welcher der entstehende braune Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat suspendirt ist, eine entschieden rothe Farbe annimmt und dieselbe auch nach wiederholtem Aufkochen behält. Zur sichern Erkennung der Farbe entfernt man nach jedesmaligem Aufkochen einige Augenblicke vom Feuer, damit der Niederschlag sich geschwinder absetzt. Man giesst nun das Ganze in einen 500 CC. fassenden Messkolben, lässt erkalten, füllt bis zur Marke, nimmt 100 CC. mit einer Pipette heraus und fügt von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zu, bis zur Entfärbung. Die verbrauchte Menge multiplicirt man mit 5, berechnet die ihr entsprechende Chamäleonlösung und zieht diese von der verbrauchten ab, der Rest entspricht dem zersetzten Jodalkalimetall, nach der obigen Gleichung. Das directe Titriren des Chamäleonüberschusses in der das suspendirte Manganhyperoxydhydrat enthaltenden Flüssigkeit (wie es Reinige empfiehlt) gelingt weniger leicht.

Dass bei dieser Methode organische und andere reducirende Stoffe sorgfältig auszuschliessen sind, bedarf kaum der Erwähnung.

δ. *Mit Silberlösung und Jodstärke* (nach Pisani*). Man bedarf titrirter Zehntel-Silberlösung (S. 468) und titrirter Jodstärkelösung (S. 310).

Zu der das Jod als Jodalkalimetall enthaltenden Flüssigkeit, welche neutral oder schwach sauer sein muss, fügt man etwas reinen gefällten kohlensauren Kalk, dann $^1/_2$ bis 1 CC. der Jodstärkelösung und nun unter Umrühren aus der Bürette Silberlösung, bis die Jodstärke entfärbt ist. Die angewandte Silberlösung entspricht (wenn man die besonders zu bestimmende kleine Menge abzieht, die zur Entfärbung des $^1/_2$ oder $^1/_1$ CC. Jodstärkelösung erforderlich ist) dem Gehalte an Jod. Die Methode beruht, wie man erkennt, darauf, dass unter diesen Umständen die Silberlösung erst das Jodmetall, dann das Jodamylum und nach diesem erst etwa anwesendes Chlormetall zersetzt. — Das Verfahren ist rasch ausführbar und gibt bei Abwesenheit von Chlor- und Brommetallen gute Resultate, bei Anwesenheit von wenig Chlormetall sind die Resultate

*) Compt. rend. 44. 352. — Journ. f. prakt. Chem. 72. 266.

noch annähernd richtig, bei Anwesenheit von viel Chlormetall aber werden sie ganz unrichtig, weil das local gefällte Chlorsilber sich mit dem noch vorhandenen Jodmetall und der Jodstärke nicht geschwind genug umsetzt. Brommetalle beeinträchtigen die Genauigkeit in noch höherem Grade als Chlormetalle.

ε. Durch Destillation mit Eisenchlorid nach Duflos. Erhitzt man Jodwasserstoffsäure oder ein Jodmetall mit reiner Eisenchloridlösung in einem Destillirapparat, so entweicht alles Jod mit den Wasserdämpfen, während Eisenchlorür entsteht ($Fe_2Cl_3 + HJ = Fe_2Cl_2 + HCl + J$). Man fängt das übergehende Jod in Jodkaliumlösung auf und bestimmt seine Menge mittelst unterschwefligsauren Natrons nach §. 146. Bei Anwendung dieser Methode ist zu beachten, dass das Eisenchlorid frei von Chlor und Salpetersäure sein muss (man bereitet es am besten aus Eisenoxyd und Salzsäure), — sowie dass man einer Einwirkung des abgeschiedenen Jods auf Kork und Kautschuk vorbeugen muss. Man construire daher den Apparat so wie Fig. 78 auf S. 224.

ζ. In Betreff der Methode von Kersting*) (*Fällung mit titrirter Palladiumchlorürlösung*, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht), welche gute Resultate gibt, aber etwas umständlich und deshalb wenig angewandt ist, verweise ich auf die Quelle, — ebenso in Betreff der Methode von A. und F. Dupré**), welche auf der *Einwirkung von Chlorwasser auf Jodalkalimetall* beruht. Die letztere gibt zwar bei Abwesenheit von Chlormetallen gute Resultate, nicht aber bei Anwesenheit solcher***).

η. Da sie für manche Zwecke brauchbar sein kann, verweise ich endlich auch noch auf die *colorimetrische Methode* von H. Struve†), bei welcher die Jodmenge aus der Intensität der Färbung entnommen wird, welche eine gemessene Menge Schwefelkohlenstoff durch das abgeschiedene Jod annimmt.

II. Trennung des Jods von den Metallen.

Die Jodmetalle werden im Allgemeinen in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Chlormetalle analysirt. Will man in Jodalkalimetallen, welche freies Alkali enthalten, das Jod als Jodsilber fällen, so sättige man zuerst das freie Alkali beinahe ganz mit Salpetersäure, füge dann überschüssige Silberlösung und endlich Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zu. Fügt man von Anfang überschüssige Säure zu, so kann sich freies Jod ausscheiden, welches von Silberlösung nicht vollständig in Jodsilber verwandelt wird. — In den in Wasser löslichen Verbindun-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 25. **) Daselbst 94. 365. ***) H. Rose's Handbuch der analyt. Chem., 6. Aufl. von Finkener II. 628 und eigene Versuche †) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 230.

gen kann man das Jod meistens auch als Palladiumjodür fällen; auch steht es dann frei, in einer Portion der Verbindung die Basis zu bestimmen, indem man jene mit concentrirter Schwefelsäure durch Erhitzen zerlegt, in einer zweiten das Jod nach §. 145. I. b. ε.

Die Trennung des Jods von Platin, welche ohne Weiteres durch Silberlösung nicht bewirkt werden kann, da sich mit dem Jodsilber unlösliche Platinverbindungen ausscheiden, gelingt nach H. Topsöe*) am leichtesten dadurch, dass man die Jodplatin enthaltende Verbindung in nicht zu wenig Wasser löst, eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natron und wässerige schweflige Säure zusetzt und im Wasserbade erwärmt, bis die Farbe der Lösung vollständig verschwunden und das Platin somit in schwefligsaures Platinoxydul übergeführt ist. Bei dieser Operation scheidet sich schwer lösliches schwefligsaures Platinoxydul-Natron als weisser flockiger Niederschlag aus, welcher sich dann bei Zusatz der schwefligen Säure wieder löst. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade lässt man ganz abkühlen, fällt mit einer nicht zu überschüssigen Menge Silberlösung, fügt Salpetersäure zu, erwärmt etwa eine Stunde lang, um das anfangs mitgefällte schwefligsaure Silberoxyd zu lösen und filtrirt das Jodsilber ab. — Nicht selten ist es vorzuziehen, statt des schwefligsauren Natrons schweflige Säure und — wenn die Flüssigkeit erwärmt worden ist, bis ihre Farbe vollständig verschwunden — einen Ueberschuss von wässerigem Ammoniak anzuwenden. Auf diese Weise wird die schwefligsaure Platinoxydulverbindung gleich von Anfang gelöst erhalten und das schwefligsaure Silberoxyd scheidet sich nach Zusatz von Silberlösung erst beim Zufügen von Salpetersäure aus, durch deren Ueberschuss es gleich wieder gelöst wird.

Zur Analyse unlöslicher Jodide, namentlich des Quecksilberjodids, Jodsilbers, Jodbleies und Kupferjodürs, bedient man sich nach E. Meusel**) mit grossem Vortheile des unterschwefligsauren Natrons, worin sich die genannten Verbindungen lösen. Man verwendet ganz wenig Wasser und möglichst wenig des Natronsalzes. Aus der Lösung fällt man die Metalle durch Schwefelammonium als Schwefelmetall. Das Filtrat dampft man mit Natronlauge ein und erhitzt den Rückstand in einer Platinschale zur beginnenden Rothgluth, um das unterschwefligsaure und tetrathionsaure Natron zu zerstören. Die Schmelze löst man unter Erwärmen in Wasser und bestimmt darin das Jod nach §. 145. I. b. ε. — Da eine erhebliche Menge Eisenchlorid verbraucht wird, um das in der Schmelze enthaltene schwefligsaure Natron zu zersetzen, so darf man daran nicht sparen; der Rückstand im Destillationsapparat muss noch tief rothbraun gefärbt sein.

Jodsilber kann auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zerlegt werden (vergl. Zerlegung des Chlorsilbers S. 474), aber nicht durch Glühen im Wasserstoffstrome und nicht vollständig durch Zink oder Eisen. —

*) Zeitschrift für analyt. Chem. 9. 30. **) Daselbst 9. 208.

Quecksilberjodid kann man leicht zerlegen durch Destillation mit 8 bis 10 Thln. eines Gemenges von 1 Thl. Cyankalium mit 2 Thln. wasserfreiem Kalk. Apparat Fig. 84 auf S. 323; *ab* wird mit Magnesit gefüllt (H. Rose*). Palladiumjodür lässt sich durch Glühen im Wasserstoffstrom, Kupferjodür und nicht wenig andere Jodmetalle durch Kochen mit Kalilauge oder einer Auflösung von kohlensaurem Natron zerlegen. Antheile der Metalle, die hierbei in die alkalische Lösung übergehen sollten, lassen sich daraus durch etwas Schwefelammonium oder, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, durch Schwefelwasserstoff fällen.

Anhang: Bestimmung des freien Jods.

§. 146.

Die Bestimmung freien Jods ist eine Operation, welche für die analytische Chemie von grosser Bedeutung ist, weil sie, wie Bunsen**) zuerst gezeigt hat, ein Mittel zur Bestimmung aller der Substanzen abgibt, welche, mit Jodkalium in Berührung gebracht, aus diesem eine bestimmte Menge Jod abscheiden (z. B. Chlor, Brom etc.) oder, mit Salzsäure gekocht, eine bestimmte Menge Chlor liefern (z. B. Chromsäure, Manganhyperoxyd etc.). Indem man das erzeugte Chlor auf Jodkalium wirken lässt, erhält man die ihm äquivalente Menge Jod.

Von den verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung des freien Jods in allgemeine Anwendung gekommen sind, ist die von Schwarz***) die älteste. Sie beruht auf folgender Reaction: $2\,(NaO, S_2O_2) + J = NaJ + NaO, S_4O_5$. Um sie auszuführen, löst man 24,808 Grm. reinen krystallisirten unterschwefligsauren Natrons zu 1 Liter auf. 1000 CC. dieser Lösung entsprechen alsdann 12,685, d. i. $^1/_{10}$ Aeq. Jod. — Man fügt von dieser Lösung zur Auflösung des zu suchenden Jods in Jodkalium, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden, setzt dann 3 bis 4 CC. dünne, möglichst klare Stärkelösung zu, wodurch Blaufärbung eintreten muss, und endlich wieder unterschwefligsaures Natron, bis die blaue Flüssigkeit eben entfärbt ist.

Dieser an und für sich vortrefflichen Methode kann man nur vorwerfen, dass es schwierig ist, durch Abwägen von unterschwefligsaurem Natron eine Lösung von absolut genauem Wirkungswerth zu erhalten, weil die Beschaffung des Salzes in ganz reinem und trocknem Zustande nicht eben leicht ist, — sowie dass sich der Gehalt der Lösung, wenn auch nicht rasch und bedeutend, doch allmählich etwas (namentlich bei Lichteinfluss) ändert.

Einen wesentlich erhöheten Einfluss auf die gesammte analytische

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 1. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 265.
***) Anleit. zu Maassanalysen, Nachträge 1853, S. 22.

Chemie erhielt die maassanalytische Bestimmung des Jods durch die oben bereits citirte grosse Arbeit Bunsen's. Sein Verfahren beruht darauf, dass Jod — zusammentreffend mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure — sich in dem Falle nur nach der Gleichung $J + 2HO + SO_2 = HJ + HO, SO_3$ umsetzt, wenn die Lösung nicht mehr als 0,04 bis 0,05 Gewichtsprocente wasserfreie schweflige Säure enthält, während bei concentrirteren Lösungen die Umsetzung nicht genau so wie angegeben verläuft, weil dann auch die Gleichung $HJ + HO, SO_3 = J + 2HO + SO_2$ schon mehr oder weniger zur Geltung kommt.

Die Methode stützt sich auf eine Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalte an freiem Jod und beginnt damit die Beziehung zwischen der Jodlösung und einer genügend verdünnten wässerigen Lösung von schwefliger Säure festzusetzen. Bei der Ausführung löst man das zu bestimmende Jod in Jodkaliumlösung, fügt dann von der schwefligen Säure von festgestelltem Wirkungswerthe zu bis zur Entfärbung, versetzt mit dünnem Stärkekleister und endlich mit der Jodlösung von bekanntem Gehalte, bis eben Bläuung durch Jodamylumbildung eintritt.

Man berechnet jetzt die Cubikcentimeter Jodlösung, welche der verwandten schwefligen Säure entsprechen und zieht davon die ab, welche man zum Vernichten der überschüssigen schwefligen Säure gebraucht hat. Die Differenz gibt alsdann die Cubikcentimeter Jodlösung an, in welcher genau eben so viel freies Jod enthalten ist, als in der der Prüfung unterzogenen Probe. Man braucht daher nur die Zahl der Cubikcentimeter mit dem bekannten Jodgehalt eines Cubikcentimeters zu multipliciren, um das gewünschte Ziel zu erreichen.

Aus dieser Methode, welche in Folge der raschen Veränderlichkeit der verdünnten Lösung der schwefligen Säure einige Unbequemlichkeiten hat, ist endlich die hervorgegangen, welche jetzt fast ausschliesslich angewandt wird. Sie behält das Bunsen'sche Princip ganz bei, ersetzt aber die Lösung der schwefligen Säure durch eine solche von unterschwefligsaurem Natron und stützt sich somit auf die bei dem Schwarz'schen Verfahren angeführte Reaction. Ich gebe diesem Verfahren, welches ich im Folgenden unter der Benennung „combinirte Methode" ausführlich beschreibe, mit Fr. Mohr*) den Vorzug, weil man bei der Lösung des unterschwefligsauren Natrons nicht an eine bestimmte Verdünnung gebunden ist, weil die Lösung weit unempfindlicher gegen den Sauerstoff der Luft ist als die der schwefligen Säure und weil sie durch Abdunsten Nichts verliert. — Nach Finkener**) verdient das unterschwefligsaure Natron auch im Hinblick auf die Genauigkeit der Resultate den Vorzug, weil man nach seinen Versuchen etwas abweichende Resultate erhält, je nachdem man die Bunsen'sche Lösung der schwefligen Säure zur Jodlösung oder die Jodlösung zur schwefligen Säure setzt.

*) Lehrbuch der chem.-analyt. Titrirmethode, 3. Aufl., S. 256. **) H. Rose, Handbuch der analyt. Chem., 6. Aufl. von Finkener, II. 937.

a. Erfordernisse.

Zur Ausführung der combinirten Methode gebraucht man:

α. Jodlösung von bekanntem Gehalt. — Man löse 6,2 bis 6,3 Grm. Jod mit Hülfe von etwa 9 Grm. jodsäurefreien Jodkaliums und Wasser zu annähernd 1200 CC. auf.

β. Lösung von *unterschwefligsaurem Natron.* Man löse 12,2 bis 12,3 Grm. reines und trocknes unterschwefligsaures Natron mit Wasser zu annähernd 1200 CC. auf.

γ. Lösung von *Jodkalium* in Wasser. Man löse 1 Gewichtstheil jodsäurefreies Jodkalium (S. 135) in etwa 10 Gewichtstheilen Wasser. Die Lösung muss farblos sein und auch unmittelbar nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (welche beide eisenfrei sein müssen) so bleiben.

δ. Stärkelösung. Man rühre reinstes Stärkemehl allmählich mit etwa 100 Thln. kalten Wassers an und erhitze unter stetem Umrühren zum Kochen. Man lässt ruhig erkalten und giesst die Flüssigkeit von einem etwaigen Bodensatze ab. Die Lösung sei fast klar und frei von allen Klümpchen. — Die Stärkelösung wird am besten vor jeder Versuchsreihe frisch bereitet.

b. Vorbereitende Bestimmungen.

α. Feststellung der Beziehung zwischen der Jodlösung und der Auflösung des unterschwefligsauren Natrons.

Man lasse aus der Quetschhahnbürette 20 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons in ein Becherglas fliessen, füge etwas Wasser und 3 bis 4 CC. Stärkelösung zu und setze nun aus einer zweiten Quetschhahnbürette von der Jodlösung zu, bis eben Blaufärbung eingetreten. Sollte man einen Tropfen zu viel zugesetzt haben, so lässt man wieder einen oder zwei Tropfen unterschwefligsaures Natron eintröpfeln und dann recht vorsichtig einen Tropfen Jodlösung nach dem andern. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab. Setzen wir, da wir in *β.* auf einer Zahlen-Grundlage fussen müssen, den Fall, wir hätten zu 20 CC. NaO, S_2O_2 gebraucht 20,2 CC. Jodlösung. —

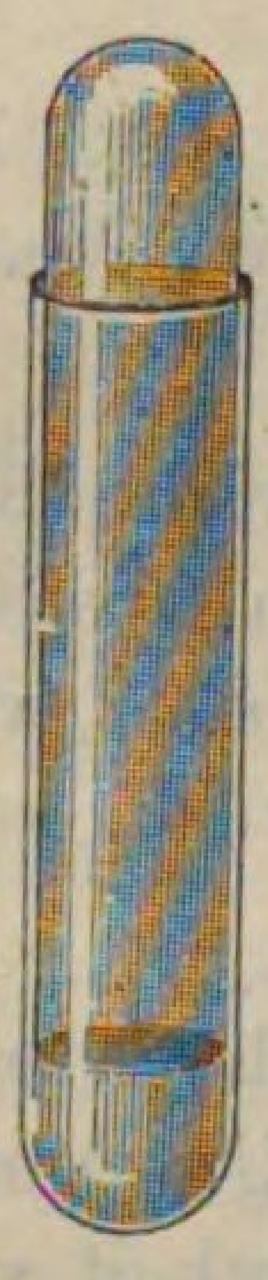
β. Genaue Feststellung des Jodgehalts der Lösung.

Dieselbe geschieht mit Hülfe genau abgewogenen reinen und trockenen Jods und muss, da sich eine Lösung von Jod in Jodkaliumlösung nach meinen Erfahrungen in ihrem Gehalte an freiem Jod auch bei bestem Aufbewahren im Kühlen und Dunkeln viel mehr verändert als

man früher annahm*), bei jeder neuen Versuchsreihe vorgenommen werden. Man führt dieselben am Besten in folgender Weise aus.

Die Röhrchen Fig. 97 werden erhitzt, im Exsiccator abkühlen gelassen und gewogen. Man bringt alsdann in das innere Röhrchen etwa 0,2 Grm. reines umsublimirtes Jod**) (S. 134), legt das Röhrchen schief auf ein kleines Sandbad, erhitzt, bis das Jod schmilzt, entfernt alsdann das Röhrchen vom Sandbade, lässt es in stark geneigter Lage etwas erkalten, so dass man es mit der Hand anfassen kann, schiebt das äussere Röhrchen darüber, lässt im Exsiccator ganz erkalten, wägt und erfährt so die Menge des in dem Röhrchen enthaltenen Jods genau. Man lässt nun das innere Röhrchen (oder beide, wenn etwa auch im äusseren Spuren von Jod sein sollten) in eine Stöpselflasche gleiten, welche etwa 10 CC. Jodkaliumlösung enthält. Sobald alles Jod gelöst ist, verdünnt man mit Wasser, lässt von der in einer Quetschhahnbürette befindlichen Lösung des unterschwefligsauren Natrons zufliessen, bis die Flüssigkeit eben entfärbt ist, setzt 3 bis 4 CC. Stärkekleister und dann aus der zweiten Bürette Jodlösung (a. α.) zu bis zu eintretender Bläuung. Nachdem der Stand beider Büretten notirt ist, liefert folgende einfache Berechnung den Jodgehalt der Lösung a. α.

Fig. 97.



Gesetzt wir hätten 0,150 Grm. Jod abgewogen und 29,5 CC. Lösung von unterschwefligsaurem Natron sowie 0,3 CC. Jodlösung gebraucht.

Nach b. α. entsprechen 20 CC. unterschwefligsaures Natron 20,2 CC. Jodlösung; 29,5 CC. von jenem entsprechen somit 29,8 CC. Jodlösung. Diese wären in ihrer Wirkung auf unterschwefligsaures Natron gleich der abgewogenen Jodmenge, wenn wir keinen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zugesetzt hätten. Dies ist aber geschehen, und somit muss zuerst die zum Zurücktitriren verwandte Jodmenge, d. i. 0,3 CC., von der dem verbrauchten unterschwefligsauren Natron entsprechenden Menge, d. i. 29,8 CC., abgezogen werden, um zum richtigen Resultat zu gelangen. 29,8 — 0,3 = 29,5 CC. Diese enthalten also 0,150 Grm. Jod. 1000 CC. enthalten somit 5,0847 Grm., oder 1 CC. enthält 0,0050847 Grm.

Die beschriebene Bestimmung wird wiederholt und aus den beiden Resultaten, sofern sie genügende Uebereinstimmung zeigen, das Mittel genommen.

*) Eine Lösung von Jod in Jodkalium, deren Gehalt ganz genau festgestellt worden war, füllte ich, um den genauen Titre dauernd zu haben, in kleine Fläschchen mit gut schliessenden Glasstopfen und bewahrte diese im kühlen Keller auf. Aber schon nach einigen Wochen zeigte der Inhalt der verschiedenen Fläschchen nicht mehr genau denselben Gehalt. Seit jener Zeit verlasse ich mich nie mehr auf den Gehalt einer Jodlösung, wenn derselbe nicht kurz vor dem Gebrauch bestimmt worden ist.

**) In Betreff der Darstellung absolut reinen Jods vergl. Stas, Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 419.

γ Verdünnung der titrirten Flüssigkeiten auf bequemere Werthe.

Mit Hülfe der Jodlösung von jetzt genau bekanntem Gehalt und der dazu in bekannter Beziehung stehenden Lösung von unterschwefligsaurem Natron können nun alle Jodbestimmungen ausgeführt werden. — Die Berechnung, obgleich im Princip höchst einfach, wird doch wegen des den Jodgehalt in 1 CC. Jodlösung ausdrückenden vielstelligen Bruches etwas erschwert. — Kommt es daher bei einer Versuchsreihe auf rasche Ausführung vieler Bestimmungen an, so ist es bequem, die Jodlösung so zu verdünnen, dass sie in 1 CC. genau 0,005 Grm. Jod enthält. Es geschieht dies, indem man damit den Literkolben bis zur Marke füllt und soviel Wasser zufügt, als erforderlich. In unserem Falle 16,94 CC., denn

$$5 : 1000 = 5{,}0847 : 1016{,}94.$$

Fasst der Literkolben über der Marke noch die zuzusetzende Menge Wasser, so bringt man sie einfach hinzu, anderenfalls gibt man sie in die zur Aufbewahrung der Jodlösung bestimmte trockne Flasche, schüttet die Jodlösung ebenfalls in diese, mischt, giesst einen Theil in den Literkolben zurück, schüttelt, giesst wieder in die Flasche und mischt nochmals.

In ganz entsprechender Weise kann man nun auch die Lösung des unterschwefligsauren Natrons verdünnen. In unserem Falle müssten zu 1000 CC. derselben 27,11 CC. Wasser gesetzt werden und zwar nach folgender Betrachtung:

20,2 Jodlösung entsprechen 20 unterschwefligsaurem Natron, 1000 CC. Jodlösung (welche durch Wasserzusatz auf 1016,94 gebracht wurden) somit 990,1 CC. — Erhöhen wir diese 990,1 CC. durch Zusatz von 26,84 CC. Wasser auf 1016,94 CC., so sind die Lösungen natürlich gleichwerthig. Erfordern aber 990,1 CC. 26,84 CC. Wasser, so erfordern 1000 CC. 27,11 CC. — Ich ziehe es, wenn einmal verdünnt werden soll, stets vor, genau 1 Liter und keine ungerade Zahl von Cubikcentimetern, bei deren Abmessung leicht Fehler und Ungenauigkeiten unterlaufen, zu verwenden, und habe deshalb oben die Anfertigung von je 1200 CC. Flüssigkeit angerathen, damit man nach den Feststellungen noch mehr als je 1000 CC. übrig hat.

c. Ausführung der Jodbestimmung.

Man wägt das zu bestimmende Jod in den Röhrchen Fig. 97, S. 490 ab, löst es wie in b. *β*. in Jodkaliumlösung, setzt aus der Bürette von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zu bis eben zur Entfärbung, fügt 3 bis 4 CC. Stärkelösung, dann aus der zweiten Bürette Jodlösung zu, bis eben Bläuung eintritt. Die dem verbrauchten unter-

schwefligsauren Natron entsprechende Menge von Cubikcentimetern Jodlösung, abzüglich der zum Vernichten des Ueberschusses von jenem verwandten Menge Jodlösung, enthält so viel Jod als die der Prüfung unterworfene Substanz. — Man erkennt, dass bei gleichem Werthe der Lösungen und einem Gehalte von 0,005 Grm. Jod in 1 CC. diese Rechnung höchst einfach wird; denn hätte man 21 CC. NaO, S_2O_2 und 1 CC. Jod verbraucht, so ist die Jodmenge = 0,100:

$$21 - 1 = 20 \text{ und } 20 \times 0{,}005 = 0{,}100.$$

Hat man die Jod enthaltende Lösung dadurch erhalten, dass man Chlor — aus Chromsäure oder einem Hyperoxyd und Salzsäure entwickelt — in Jodkaliumlösung leitet, so ist zu beachten, dass man die Lösung erst abkühlen lassen muss, bevor man das unterschwefligsaure Natron zusetzt (denn bei höherer Temperatur geht ein Theil des entstandenen tetrathionsauren Natrons unter der Einwirkung des Jods in schwefelsaures Natron über, Wright*). Ob freie Säure in der zu titrirenden Jodlösung vorhanden ist oder nicht, ist für das Resultat gleichgültig, nur muss man dann das Titriren des Ueberschusses von unterschwefligsaurem Natron durch Jodlösung etwas rasch vollziehen, damit sich nicht zuvor die freie unterschweflige Säure zersetzen kann.

d. Aufbewahrung der Lösungen.

Die Jodlösung und die Auflösung des unterschwefligsauren Natrons sind in Flaschen mit Glasstopfen an einem kühlen dunklen Ort aufzubewahren, auf dass sich ihr Gehalt so wenig wie möglich verändert. Die Vorsicht erheischt jedoch, jede neue Versuchsreihe damit zu beginnen, dass man die Beziehung zwischen unterschwefligsaurem Natron und Jod wiederum prüft und den Jodgehalt der Lösung neu feststellt.

Enthält eine Flüssigkeit freies Jod neben gebundenem, so bestimmt man in einer Probe jenes nach der combinirten Methode, in einer zweiten aber die Gesammtmenge des Jods. Man fügt zu dem Ende entweder schweflige Säure zu bis zur Entfärbung, fällt mit Silberlösung (145. I. a. α.), digerirt die Fällung mit Salpetersäure, um möglichenfalls mit niedergefallenes schwefligsaures Silberoxyd zu entfernen, filtrirt dann ab etc., — oder man destillirt mit Eisenchlorid, wie in §. 145. I. b. ε angegeben.

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 482.

§. 147.

4. Cyanwasserstoffsäure*).

I. Bestimmung.

a. *Gewichtsanalytische Bestimmung.* Hat man freie Blausäure in Lösung, so lässt man dieselbe in eine überschüssige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einfliessen, fügt ein wenig Salpetersäure zu, lässt ohne Erwärmung absitzen, und bestimmt das niedergeschlagene Cyansilber entweder, indem man es auf einem gewogenen Filter sammelt, bei 100° trocknet und wägt (§. 115. 3.), oder, indem man es auf einem nicht gewogenen Filter sammelt und in metallisches Silber überführt. Letzteres geschieht, indem man den Niederschlag in einem Porzellantiegel 1/4 Stunde, oder überhaupt so lange, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, der Rothglühhitze aussetzt (H. Rose). Soll auf diese Weise die Blausäure in Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser bestimmt werden, so fügt man, nach Zusatz eines genügenden, aber nicht allzu grossen Ueberschusses von Silberlösung, Ammon zu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt (ein Zusatz von mehr Ammon, bis alles Cyansilber gelöst, ist nicht erforderlich), und säuert dann sofort mit Salpetersäure an. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, filtrirt man. Nur so wird aus diesen Flüssigkeiten alles Cyan (welches theils in Form von Cyanwasserstoff, theils von Cyanammonium und zum grösseren Theil in Form von cyanwasserstoffsaurem Benzaldehyd vorhanden [S. Feldhaus]**) in Cyansilber übergeführt. Nach Feldhaus (a. a. O.) sind folgende Verhältnisse zu empfehlen: 100 Grm. Mandelwasser, etwa 1,2 Grm. salpetersaures Silberoxyd in der erforderlichen Menge Wasser gelöst und 2 bis 3 CC. Ammonflüssigkeit von 0,96 specif. Gew. — Die Vorsicht erheischt, einen Theil des Filtrates zu prüfen, ob er Silbersalz im Ueberschuss enthält, einen anderen aber in der Weise, dass man ihn mit Ammon stark alkalisch macht und dann mit Salpetersäure wieder sauer. Entstände hierdurch Trübung oder Niederschlag, so wäre nicht alles cyanwasserstoffsaure Benzaldehyd zersetzt gewesen und der Versuch müsste wiederholt werden. — Soll eine blausäurehaltige Flüssigkeit mittelst einer Saugpipette abgemessen werden, so schalte man zwischen Pipette und Saugschlauch ein mit körnigem Natronkalk gefülltes Röhrchen ein.

b. *Maassanalytische Bestimmung* nach Liebig***). — Fügt man zu Blausäure Kali bis zur stark alkalischen Reaction, dann eine verdünnte

*) Ueber Herapath's colorimetrische Methode, welche auf der Intensität der Farbe einer Eisenrhodanidlösung beruht, vergl. Journ. f. prakt. Chem. 60. 242.

) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 34. *) Annal. d. Chem. u. Pharm. 77. 102.

Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht erst dann eine bleibende Trübung von Cyansilber, oder — wenn man der Lösung einige Tropfen Kochsalzsolution zugefügt hat — von Chlorsilber, wenn alles Cyan in Cyansilber-Cyankalium übergeführt ist. Der erste Tropfen Silberlösung, welcher weiter hinzukommt, erzeugt einen bleibenden Niederschlag. 1 Aeq. des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht somit genau 2 Aeq. Cyanwasserstoffsäure (2 KCy + AgO, NO_5 = AgCy, KCy + KO, NO_5). — Zur Prüfung bedient man sich der Zehntellösung, welche im Liter 10,793 Grm. Silber enthält; 1 CC. entspricht alsdann 0,005408 Grm. Blausäure. Von officineller Blausäure mag man zur Prüfung 5 bis 10 Grm., von Bittermandelwasser dagegen etwa 50 Grm. anwenden. Nimmt man genau 5,408 oder 54,08 Grm., so drücken die Cubikcentimenter der Silberlösung, dividirt durch 10, beziehungsweise 100, unmittelbar die Procente an Blausäure aus. Bei officineller Blausäure bewirkt man durch Zusatz von Wasser (5 bis 8 Volumina) angemessene Verdünnung, auch das Bittermandelwasser verdünnt man etwas; ist es trübe, so lässt sich die Endreaction nicht mit genügender Schärfe erkennen und man wendet dann besser die gewichtsanalytische Methode an.

Liebig hat mit dieser Methode bei Prüfung von Blausäure von verschiedener Verdünnung Resultate erzielt, welche mit den nach a. erhaltenen ganz übereinstimmten. Auch Souchay*) erhielt fast übereinstimmende Resultate, bei reiner verdünnter Blausäure verhielten sich die gewichtsanalytischen zu den maassanalytischen wie 100 : 100,5 bis 101, — bei klarem oder fast klarem Bittermandelwasser wie 100 : 102. Zu fast gleichen Resultaten gelangte Feldhaus (a. a. O.). Der geringe Ueberschuss erklärt sich leicht daraus, dass man zur Hervorrufung der Endreaction nothwendig einen geringen Ueberschuss der Silberlösung anwenden muss. — Je weniger Substanz man verwendet, um so mehr fällt diese Fehlerquelle ins Gewicht. Hierzu kommt, dass bei dem Cyanammonium enthaltenden Bittermandelwasser Ammoniak frei wird, welches lösend auf das Cyansilber wirkt. — Ein Gehalt der Blausäure an Chlorwasserstoffsäure oder Ameisensäure beeinträchtigt diese Bestimmungsweise nicht. Ein grosser Ueberschuss an Kali ist zu vermeiden.

Soll die Methode zur Bestimmung des Cyankaliums dienen, so stellt man eine Lösung desselben von bekanntem Gehalt dar und verwendet eine abgemessene Menge, welche etwa 0,1 Grm. des Salzes enthält. Ist dasselbe durch Schwefelkalium verunreinigt, so setze man vor der Bestimmung eine geringe Menge frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd zu und filtrire das niedergefallene Schwefelblei ab.

c. *Maassanalytische Bestimmung* nach Fordos und Gelis**). Dieselbe beruht auf der von Serullas und Wöhler angegebenen Reaction freien Jods auf Cyankalium: KCy + 2 J = KJ + JCy. Es entsprechen

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 180. **) Journ. de Chim. et de Pharm. 23. 48. — Journ. f. prakt. Chem. 59. 255.

somit 2 Aeq. Jod = 253,7, 1 Aeq. Cyan = 26,04 oder 1 Aeq. Cyanwasserstoff = 27,04 oder 1 Aeq. Cyankalium = 65,17. Als Jodlösung bedient man sich am bequemsten der in §. 146 beschriebenen. Hat man freie Blausäure zu untersuchen, so versetzt man zunächst die Flüssigkeit vorsichtig mit Natronlauge, bis alkalische Reaction eintritt, fügt dann Selterser (kohlensäurehaltiges) Wasser zu, um einen etwaigen Ueberschuss von Alkali in Bicarbonat zu verwandeln (die Flüssigkeit darf Curcumapapier nicht mehr bräunen), endlich Jodlösung, bis sich die zuvor farblose Flüssigkeit bleibend gelblich färbt. — Soll Cyankalium untersucht werden, so stellt man eine Flüssigkeit von bekanntem Gehalt dar und verwendet ein Volumen, in dem etwa 0,05 Cyankalium enthalten ist. Ein Zusatz von kohlensaurem Wasser ist auch hierbei erforderlich. Enthält das Cyankalium Schwefelkalium, so entsteht hieraus eine Unrichtigkeit. — Im Uebrigen liefert die Methode gute Resultate, vergl. Souchay (a. a. O.), für Bittermandelwasser ist dieselbe nicht anwendbar.

II. Trennung des Cyans von den Metallen.

a. *In Cyanalkalimetallen.*

Man versetzt dieselben, wenn sie fest sind, ohne sie vorher in Wasser zu lösen, mit überschüssiger Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, fügt alsdann Wasser, schliesslich Salpetersäure in geringem Ueberschuss zu, lässt ohne Erwärmen absitzen und bestimmt das Cyansilber wie in I. a. Die Basen bestimmt man im Filtrat nach Abscheidung des Silberüberschusses.

b. *In Cyanmetallen und Doppelcyanüren, welche durch salpetersaures Silberoxyd und Salpetersäure oder durch salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak vollständig zerlegt werden.*

Man digerirt einige Zeit unter öfterem Umrühren mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (Doppelcyanüre wie Cyannickel-Cyankalium liefern hierbei ein Gemenge von Cyansilber mit Cyannickel), fügt nach vollendeter Zersetzung Salpetersäure in mässigem Ueberschuss zu und digerirt in gelinder Wärme, bis das fremde Cyanmetall vollkommen zersetzt und das Cyansilber rein und ganz weiss geworden ist. Dann erst filtrirt man nach Zusatz von Wasser ab. — Der Vorsicht halber prüfe man das aus dem Cyansilber durch längeres Glühen erhaltene Silber, ob es rein und frei von den Metallen ist, welche mit dem Cyan verbunden waren. — Im Filtrate bestimmt man nach Ausfällung des Silbers durch Salzsäure die anderen Basen. — Nach dieser Methode lassen sich die Verbindungen des Cyankaliums mit Cyannickel, Cyankupfer und Cyanzink genau analysiren (H. Rose).

W. Weith*) empfiehlt zur Zersetzung vieler Cyanverbindungen, z. B. des Blutlaugensalzes, Berlinerblaus und selbst des Kobaltidcyankaliums, eine Auflösung des salpetersauren Silberoxyds in Ammoniak. Man digerirt damit am besten im zugeschmolzenen Glasrohre bei 100° (wenn Kobaltidcyankalium zersetzt werden soll, bei 150°) 4 bis 5 Stunden. Den Röhreninhalt erwärmt man in einer Schale gelinde, bis sich die Krystalle von Cyansilber-Ammoniak gelöst haben, filtrirt das ausgeschiedene Metalloxyd ab, wäscht es mit Ammon aus und fällt aus dem mit Wasser verdünnten Filtrate das Cyansilber durch Ansäuern mit Salpetersäure. Nach dem Abfiltriren trennt man im Filtrate Silberoxyd und Alkalien etc. — In Betreff der unlöslich abgeschiedenen Oxyde ist zu bemerken, dass dem Eisenoxyd stets metallisches Silber beigemengt ist.

c. *Im Cyanquecksilber.*

Man fällt die wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff, und bestimmt das Quecksilbersulfid, welches sich, wenn man etwas Ammon oder Salzsäure zusetzt, ohne Schwierigkeit filtriren lässt, nach §. 118. 3. Das Cyan lässt sich, wenn die Verbindung in festem Zustande vorliegt, in einer anderen Portion durch Glühen mit Kupferoxyd, Auffangen und Trennen des Stickgases und der Kohlensäure genau bestimmen (vergl. Elementaranalyse organischer Körper).

Den ausdauernden Bemühungen von H. Rose und Finkener**) ist es gelungen, eine Methode zu ermitteln, welche auch in Lösungen von Cyanquecksilber eine genaue Bestimmung des Cyans ermöglicht. Man versetzt die Lösung des Cyanquecksilbers mit in wässerigem Ammon gelöstem salpetersaurem Zinkoxyd. Auf 1 Thl. des Quecksilbersalzes mögen etwa 2 Thle. des Zinksalzes zugesetzt werden. Zu der klaren Lösung fügt man nach und nach Schwefelwasserstoffwasser und zwar so lange, bis durch ferneren Zusatz eine ganz weisse Fällung von Schwefelzink entsteht. Der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelquecksilber und Schwefelzink, setzt sich gut ab. Nach einer Viertelstunde filtrirt man ihn ab und wäscht ihn mit sehr verdünntem Ammon aus. — Das Filtrat enthält Cyanzink, in Ammon gelöst, neben salpetersaurem Ammon. Es riecht nicht nach Blausäure, lässt solche also nicht abdunsten. Man zersetzt es mit salpetersaurem Silberoxyd und darauf mit verdünnter Schwefelsäure, bis dieselbe vorwaltet. Das Cyansilber wird zunächst durch Decantiren etwas ausgewaschen, dann, um es von etwa mit niedergefallenem Cyanzink zu befreien, mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, schliesslich abfiltrirt, ausgewaschen und nach §. 147. I. a. bestimmt. Die gefällten Schwefelmetalle kann man in Königswasser lösen und das Quecksilber nach §. 118. 2. als Chlo-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 379. **) Daselbst 1. 288.

rür fällen. — Die von H. Rose mitgetheilten Beleganalysen haben sehr befriedigende Resultate geliefert.

d. *In Verbindungen, welche sich durch Quecksilberoxyd auf nassem Wege zerlegen lassen.*

Viele einfache Cyanverbindungen und auch viele Doppelcyanüre, seien es solche von dem Charakter des Cyannickel-Cyankaliums, seien es Ferro- oder Ferridcyan-Verbindungen (nicht aber die Kobaltidcyan-Verbindungen), lassen sich bekanntlich durch Kochen mit überschüssigem Quecksilberoxyd und Wasser vollständig in der Art zerlegen, dass alles Cyan als Cyanquecksilber erhalten wird, während die Metalle in Oxyde übergehen.

H. Rose (a. a. O.) hat gezeigt, dass auf diese Weise namentlich Berlinerblau, Ferrocyankalium und Ferridcyankalium leicht analysirt werden können.

Man kocht mit Wasser und überschüssigem Quecksilberoxyd einige Minuten bis zur vollständigen Zersetzung, fügt (um das Eisenoxyd und Quecksilberoxyd abfiltrirbar zu machen) Salpetersäure in kleinen Portionen zu, bis die alkalische Reaction beinahe verschwunden ist, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet den Niederschlag, glüht ihn bei ganz allmählich gesteigerter Hitze unter einem guten Dunstabzuge und wägt das zurückbleibende Eisenoxyd. Im Filtrate wird nach der in c. angegebenen Weise das Cyan, und in der vom Cyansilber abfiltrirten Flüssigkeit etwa anwesendes Kali bestimmt.

e. *Bestimmung der in Cyanverbindungen enthaltenen Metalle unter Zersetzung und Verflüchtigung des Cyans.*

Von den verschiedenen Mitteln zur vollständigen Zersetzung der Cyanverbindungen, namentlich auch der Doppelcyanüre, empfehlen sich nach H. Rose (a. a. O.) vorzüglich drei: die concentrirte Schwefelsäure, das schwefelsaure Quecksilberoxyd und das Chlorammonium. Als weniger geeignet bewährten sich wegen zu heftiger Einwirkung die salpetersauren Salze.

α. Zersetzung durch Schwefelsäure. Alle Cyanverbindungen, einfache wie Doppelcyanüre, werden vollständig zersetzt und in schwefelsaure Salze, beziehungsweise Oxyde, verwandelt, wenn man sie im gepulverten Zustande in einer Platinschale oder einem geräumigen Platintiegel mit einer Mischung von etwa 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser übergiesst und damit so lange und so stark erhitzt, bis fast alle Schwefelsäure verjagt worden ist. Die rückständige Masse ist alsdann frei von Cyan. Man löst sie in Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von Salzsäure, und bestimmt die Metalloxyde nach den üblichen Methoden. Zur Analyse des Cyanquecksilbers eignet sich die

Methode nicht, weil sich mit der Schwefelsäure etwas schwefelsaures Quecksilberoxyd verflüchtigt.

β. Zersetzung durch schwefelsaures Quecksilberoxyd. Von den Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Schwefelsäure eignet sich das neutrale und das basische (der mineralische Turpeth). Man mischt die Verbindung mit 6 Thln. des letzteren, erhitzt in einem Platintiegel allmählich, zuletzt andauernd bei Rothglühhitze, bis sich alles Quecksilber verflüchtigt hat, und das Gewicht des Tiegels sich nicht mehr vermindert. Sind Alkalien zugegen, so setzt man während des letzten Glühens von Zeit zu Zeit etwas kohlensaures Ammon zu, um die doppeltschwefelsauren Salze in neutrale zu verwandeln. Den Rückstand kann man häufig, z. B. bei Zersetzung des Blutlaugensalzes, einfach in der Art analysiren, dass man ihn mit Wasser behandelt, welches das schwefelsaure Kali löst und reines (alkalifreies) Eisenoxyd zurücklässt. Die mitgetheilten Beleganalysen lieferten sehr genaue Resultate.

γ. Zersetzung durch Chlorammonium. — Man mischt mit der doppelten oder dreifachen Menge desselben und glüht die Mischung in einem Strome von Wasserstoffgas (Apparat siehe Seite 253, Fig. 79) mässig. Aus der erkalteten Masse zieht Wasser Chloralkalimetall aus, während die reducirbaren Metalle regulinisch zurückbleiben. Die Methode eignet sich namentlich zur Analyse des Kaliumnickelcyanürs und des Kobaltidcyankaliums, weniger gut für Eisenverbindungen, weil das erhaltene Eisen nicht rein, sondern kohlehaltig ist.

Wendet man eine der in e. genannten Methoden an, so muss man den Stickstoff und Kohlenstoff (das Cyan), wenn eine Ermittelung aus dem Verluste nicht genügt, nach den Methoden der Elementaranalyse organischer Körper bestimmen.

f. *Bestimmung der Alkalien, namentlich auch des Ammons, in löslichen Ferrocyanmetallen.*

Man versetzt die kochende Lösung mit einer Auflösung von Chlorkupfer in mässigem Ueberschuss, filtrirt das niedergeschlagene Ferrocyankupfer ab, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Kupfer und bestimmt dann die Alkalien (Reindel*). — Auch durch Glühen mit unterschwefligsaurem Baryt lässt sich der Zweck bei fixen Alkalien erreichen (Fröhde**).

g. *Maassanalytische Bestimmungsmethoden des Ferro- und Ferridcyans.*

α. Nach E. de Haen. Dieses in meinem Laboratorium ermittelte Verfahren beruht auf der einfachen Thatsache, dass eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Ferrocyankalium (in der somit freie Ferro-

*) Journ. f. prakt. Chem. 65. 452. **) Zeitschrift für analyt. Chem. 3. 181.

cyanwasserstoffsäure anzunehmen ist) bei Zusatz von übermangansaurem Kali übergeht in die entsprechende Ferridcyanverbindung. Nimmt man diese Ueberführung in einer ganz verdünnten Flüssigkeit vor, welche etwa 0,2 Grm. Ferrocyankalium in 100 bis 200 CC. enthält, so gibt sich das Ende der Reaction durch den Uebergang der rein gelben Lösung in eine entschieden rothgelbe scharf und unzweideutig zu erkennen*).

Die Methode erfordert zwei Flüssigkeiten von bekanntem Gehalt, nämlich:

1) eine Lösung von reinem Ferrocyankalium;

2) eine Lösung von übermangansaurem Kali.

Erstere bereitet man durch Auflösen von 20 Grm. vollkommen reinem und trocknem krystallisirtem Ferrocyankalium in Wasser, so dass das Volumen der Lösung 1 Liter beträgt. Jeder CC. enthält somit 20 Milligramm; — letztere verdünnt man so, dass man zu 10 CC. der Blutlaugensalzlösung den Inhalt einer Bürette nicht ganz verbraucht.

Um nun zunächst den Wirkungswerth der Chamäleonlösung auf Ferrocyankalium festzustellen, misst man mittelst einer kleinen Pipette 10 CC. der Blutlaugensalzlösung (enthaltend 0,200 Grm.) ab, verdünnt mit 100 bis 200 CC. Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, stellt auf ein Blatt weissen Papiers und tröpfelt unter Umrühren die Chamäleonlösung ein, bis die eintretende rothgelbe Färbung der Flüssigkeit die vollendete Ueberführung zu erkennen gibt**). Wiederholt man den Versuch mehrmals, so erhält man stets sehr genau übereinstimmende Resultate. Diese rasch auszuführende Prüfung muss, sofern man auf eine Veränderung der Chamäleonlösung zu schliessen Grund hat, jeder neuen Versuchsreihe vorangehen. — Setzt man der mit Schwefelsäure angesäuerten Ferrocyankaliumlösung eine Spur einer verdünnten Eisenchloridlösung zu, so dass sie blaugrün wird, so lässt sich der Endpunkt der Reaction besonders leicht treffen, weil dann die blaugrüne Färbung verschwindet, sobald alles Ferrocyankalium in Ferridcyankalium übergeführt ist (Gintl***).

Soll nun etwa ein käufliches Blutlaugensalz auf seinen Gehalt an Ferrocyankalium geprüft werden, so löst man 5 Grm. zu 250 CC. auf, nimmt 10 CC. der Lösung und prüft wie angegeben. Hat man bei der Feststellung des Wirkungswerthes der Chamäleonlösung 20 CC. gebraucht und genügen jetzt 19 CC., so belehrt der Ansatz: $20 : 0{,}200 = 19 : x$ über den Gehalt von 0,200 Grm. des geprüften Blutlaugensalzes an reinem Ferrocyankalium. — Dass man diese kleine Rechnung noch erspa-

*) Anstatt der Chamäleonlösung lässt sich auch eine Lösung von chromsaurem Kali anwenden. Die Lösung desselben wird zugesetzt, bis Eisenchloridtropfen nicht mehr grün oder blau, sondern bräunlich gefärbt werden, E. Meyer (Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 508).

**) Um sich am Anfang, wenn man sich auf die Farbenänderung allein nicht verlassen will, die Ueberzeugung zu verschaffen, dass die Ueberführung wirklich vollendet ist, kann man wohl auch einen Tropfen auf einem Teller mit einem Tropfen Eisenchloridlösung zusammenbringen, der dadurch nicht mehr blau werden darf.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 446.

ren kann, wenn man die Chamäleonlösung so verdünnt, dass genau 50 CC. 0,200 Ferrocyankalium entsprechen, liegt auf der Hand; denn in dem Falle bezeichnen die halben Cubikcentimeter direct die Procente.

Anstatt den Wirkungswerth der Chamäleonlösung mit reinem Ferrocyankalium festzustellen, was ich jedoch entschieden vorziehe, kann man ihn auch nach einer der in §. 112. 2. angegebenen Methoden bestimmen, und hat in dem Falle zu beachten, dass 2 Aeq. mit seinem Krystallwasser berechneten Blutlaugensalzes = 442,76, 2 Aeq. zu Oxydul gelösten Eisens = 56 und 1 Aeq. mit Hydrat- und Krystallwasser berechnete Oxalsäure = 63, in ihrem Verhalten zu Chamäleonlösung einander gleichwerthig sind.

Soll das besprochene Verfahren auf lösliche Ferridcyanverbindungen angewendet werden, so reducirt man solche zu Ferrocyanmetallen, säuert an und bestimmt nach a. — Recht gut gelingt die Reduction auf folgende Weise. Man versetzt die abgewogene Menge Ferridcyanmetall mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, kocht und fügt eine concentrirte Eisenvitriollösung allmählich und in kleinen Portionen zu, bis die Farbe des Niederschlages schwarz erscheint, ein Zeichen, dass sich Eisenoxyduloxyd niedergeschlagen hat. Man verdünne nunmehr auf 300 CC., mische, filtrire und nehme die Bestimmung in Proben zu 50 oder 100 CC. vor. Der Fehler, den man hierbei durch Nichtbeachtung des Raumes macht, den der Niederschlag einnimmt, ist so gering, dass er meist vernachlässigt werden kann. — Nach Gintl (a. a. O.) erreicht man den Zweck noch einfacher dadurch, dass man einige erbsengrosse Stückchen Natriumamalgam in die neutrale oder alkalische Lösung bringt, welche sich in einem mehr hohen als weiten Gefässe befindet. Nach etwa 10 Minuten ist die Reduction ohne alle Nachhülfe von Wärme beendigt.

Sind die Ferro- oder Ferridcyanverbindungen unlöslich, aber — wie in den meisten Fällen — durch kochende Kalilauge vollständig zerlegbar, so kocht man die abgewogene Menge andauernd mit überschüssiger Kalilauge, fügt, falls Ferridcyanmetalle mit im Spiele sind, Eisenvitriol zu und verfährt genau wie zuvor angegeben.

β. Nach E. Lenssen. Statt des beschriebenen Verfahrens lässt sich zur Bestimmung des Ferridcyans auch folgende, ebenfalls in meinem Laboratorium ermittelte Methode anwenden. Sie beruht auf der Thatsache, dass, wenn man Ferridcyankalium, Jodkaliumlösung und concentrirte Salzsäure zusammenbringt, sich für jedes Aequivalent Ferridcyankalium (329,63) 1 Aeq. Jod (126,85) ausscheidet: $(H_3, Cfdy)^{\cdot} + HJ = 2 (H_2, Cfy) + J$. Bestimmt man nun das freigewordene Jod nach §. 146, so erfährt man die Menge des Ferridcyankaliums. In vier Versuchen erhielt Lenssen 99,22, — 101,7, — 102,1, — 100,5 statt 100. — Verdünnung der Flüssigkeit darf erst nach dem Zusatz der Salzsäure stattfinden. — C. Mohr*) erhielt noch genauere Resultate, als er die Bil-

*) Annal d. Chem. u. Pharm. 105. 62.

dung der Ferrocyanwasserstoffsäure dadurch vermied, dass er Zinkvitriollösung zusetzte und somit statt jener Ferrocyanzink erhielt, welches von Jod gar nicht zersetzt wird. Man versetzt nach ihm die verdünnte Lösung des Ferridcyankaliums mit Jodkalium und Salzsäure bis zum Vorwalten, fügt einen Ueberschuss von eisenfreier Zinkvitriollösung zu, stumpft dann die freie Säure mit zweifach kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss ab und bestimmt das ausgeschiedene Jod nach §. 146.

γ. Um in Färbeflotten, welche oxydirbare organische Substanzen enthalten und in denen man sonach mit Chamäleon nicht zum Ziele kommen kann, das Ferrocyankalium zu bestimmen, empfiehlt H. Rheineck*) ein Verfahren, welches darauf beruht, dass Ferrocyankaliumlösung bei allmählichem Zusatz einer Eisenoxydlösung, gleichgültig ob eine Mineralsäure zugesetzt wird oder nicht, erst dann einen in einer klaren und farblosen Flüssigkeit suspendirten blauen flockigen Niederschlag von Berlinerblau gibt, wenn gerade alles Ferrocyan ausgefällt ist, — vorher bildet die Flüssigkeit eine anfangs klare, dann trübe blaue Lösung. — Fügt man daher zu gleichen Raumtheilen einer reinen Blutlaugensalzlösung von bekanntem Gehalt und einer zu prüfenden Färbeflotte eine und dieselbe Eisenoxydlösung, bis in beiden Fällen die Gerinnung, d. h. die Ausscheidung des flockigen Niederschlages, eintritt, so lässt sich die unbekannte Menge des Ferrocyans leicht berechnen, denn sie ist ja der verbrauchten Eisenoxydlösung proportional und deren Wirkungswerth ist durch die Beziehung zu reinem Blutlaugensalz bekannt.

δ. Nach E. Bohlig**). Soll Ferrocyankalium in einer Flüssigkeit bestimmt werden, welche zugleich Rhodankalium enthält, z. B. in der rohen Lauge der Blutlaugensalzfabriken, so lässt sich die in *α.* angegebene Methode nicht anwenden, da auch die Rhodanwasserstoffsäure die Uebermangansäure reducirt. — Man kann sich alsdann der folgenden, auf Ausfällung des Ferrocyans durch Kupfervitriollösung beruhenden Methode bedienen, welche eine für technische Zwecke noch genügende Genauigkeit zulässt. Man löse 10 Grm. reinen Kupfervitriol zu 1 Liter, — andererseits 4 Grm. reines und trocknes Ferrocyankalium ebenfalls zu 1 Liter. — Man setze nun zu 50 CC. der letzteren Lösung, worin 0,2 Grm. Ferrocyankalium enthalten sind, von der in einer Bürette befindlichen Kupfervitriollösung bis zur vollständigen Ausfällung des Ferrocyans. Um diesen Punkt genau zu erkennen, taucht man von Zeit zu Zeit einen Streifen Filtrirpapier in die braunrothe Flüssigkeit, welcher, den Niederschlag von Ferrocyankupfer zurückhaltend, das helle Filtrat einsaugt. Anfangs wird der feuchte Papierstreifen, mit Eisenchlorid benetzt, tief dunkelblau, allmählich nimmt die Reaction ab und endlich verschwindet sie. Man kennt jetzt den Wirkungswerth der Kupfervitriollösung auf Ferrocyankalium und kann daher, mittelst derselben, Lösungen von unbekanntem Ferrocyangehalt in gleicher Weise

*) Chem. Centralbl. 1871, S. 778. **) Polytech. Notizblatt. 16. 81.

prüfen. — Sind Schwefelalkalimetalle zugegen, so werden dieselben erst durch Kochen mit kohlensaurem Bleioxyd entfernt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und titrirt dann.

§. 148.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Soll Schwefelwasserstoff in einem Gasgemenge bestimmt werden, welches über Quecksilber abgesperrt ist*), so lässt man ihn durch eine Kugel absorbiren, welche aus 2 Gewichtstheilen gewöhnlichem gefälltem phosphorsaurem Bleioxyd und 3 Gewichtstheilen gebranntem Gyps dargestellt worden ist. Man macht aus der Mischung mit Wasser einen Brei und presst diesen in die mit etwas Oel ausgestrichene Kugelform um den eingefügten Platindraht. Die Kugeln werden nach dem Trocknen bei 100^0 mit concentrirter Phosphorsäure getränkt und sind dann zum Gebrauche fertig (Ludwig**).

Soll in Wasser gelöster Schwefelwasserstoff bestimmt werden, so empfehlen sich die folgenden Methoden.

a. Sehr bequem und genau ist die maassanalytische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch eine Lösung von Jod, welche zuerst von Dupasquier angewendet worden ist. Derselbe bediente sich alkoholischer Jodlösung. Da aber solche, in Folge der Einwirkung des Jods auf den Alkohol, ihren Gehalt ziemlich rasch ändert, so wendet man besser eine Auflösung von Jod in Jodkalium an. — Die Zersetzung erfolgt nach der Formel:

$$HS + J = HJ + S.$$

1 Aeq. J = 126,85 entspricht 1 Aeq. HS = 17. Es ist dies aber, nach Bunsen, nur dann sicher der Fall, wenn der Gehalt einer Flüssigkeit an Schwefelwasserstoff 0,04 Proc. nicht übersteigt, weshalb jede, die einen grösseren Gehalt hat, erst mit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser so zu verdünnen ist, dass sie den angegebenen Concentrationsgrad nicht übersteigt.

Bei Bestimmung grösserer Schwefelwasserstoffmengen kann man die nach §. 146 bereitete Jodlösung geradezu anwenden, bei Prüfung schwacher Lösungen, z. B. schwefelwasserstoffhaltiger Mineralwasser, wendet man dagegen besser eine fünfmal verdünntere Lösung an, welche im Cubikcentimeter ungefähr 0,001 Grm. Jod enthält.

*) Bei langer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Quecksilber bildet sich etwas Schwefelquecksilber; solche ist somit zu vermeiden.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 162. 55.

Die Ausführung des Versuchs erfordert, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen, einige Aufmerksamkeit. Man messe oder wäge zuerst eine gewisse Menge des schwefelwasserstoffhaltigen Wassers ab, verdünne erforderlichen Falls nach Angabe, setze etwas dünnen Stärkekleister und dann unter stetem Umrühren oder Umschwenken so lange von der Jodlösung zu, bis eben bleibende Bläuung eintritt. Man erfährt so die Beziehung zwischen dem Schwefelwasserstoffwasser und der Jodlösung annähernd, aber noch nicht genau. Setzen wir den Fall, wir hätten gebraucht zu 220 CC. des Schwefelwasserstoffwassers 12,0 CC. einer Jodlösung, welche im CC. 0,000918 Grm. Jod enthält*). Man bringe jetzt fast die Menge Jodlösung in den Kolben, welche erforderlich ist, lasse dann das in geeigneter Weise nach Gewicht oder Maass bestimmte oder später zu bestimmende Quantum Schwefelwasserstoffwasser einfliessen**), füge zu der jetzt farblosen Flüssigkeit dünnen Stärkekleister, dann Jodlösung bis zur Bläuung. Hierdurch vermeidet man den Verlust an Schwefelwasserstoff, der durch Verdunstung und Oxydation stattfindet. — In obigem Falle erforderten 256 CC. Wasser 16,26 CC. Jodlösung, d. i. berechnet auf 220 CC. Wasser 13,9 CC., somit 1,9 CC. mehr, als ohne Anwendung der empfohlenen Vorsicht. — Aber auch jetzt darf man, wenn mit so verdünnter Jodlösung gearbeitet worden ist, den Versuch noch nicht als beendigt ansehen; man muss vielmehr untersuchen, wieviel Jodlösung erforderlich ist, um einem dem angewandten Schwefelwasserstoffwasser gleichen Quantum mit Stärkekleister versetztem schwefelwasserstofffreiem Wasser von gleicher Temperatur***) und möglichst ähnlicher Beschaffenheit†) dieselbe Bläuung zu ertheilen, welche man bei dem Versuch hat gelten lassen, und dieses Quantum von dem abziehen, welches bei dem Versuche verbraucht worden ist. So mussten aus diesem Grunde im zuletzt erwähnten Falle von den verbrauchten 16,26 CC. Jodlösung 0,5 CC. abgezogen werden. Operirt man auf diese Weise, so sind die Resultate übereinstimmend und richtig (analytische Belege Nro. 82).

b. Nach Fr. Mohr, etwas modificirt. Man bringt die Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeit mit einer etwas überschüssigen Lösung von arsenigsaurem Natron, deren Gehalt mit Jodlösung festgestellt ist (§. 127. 5. a.), zusammen und fügt Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. Man verdünnt auf 300 CC., filtrirt durch ein trocknes Filter, überzeugt sich in einer Probe durch Schwefelwasserstoffwasser, dass die Lösung noch arsenige Säure enthält und bestimmt dann

*) Ich führe hier die Zahlen an, welche ich bei Untersuchung des Weilbacher Wassers erhielt.

) Vergl. analyt. Belege Nr. 82. *) Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 186.

†) In dieser Beziehung empfehle ich für den Fall, dass das schwefelwasserstoffhaltige Wasser doppeltkohlensaures Natron enthält, auch dem zur Gegenprobe dienenden Wasser eine etwa gleiche Menge des Bicarbonats zuzusetzen, weil die Anwesenheit dieses Salzes einen geringen Einfluss auf das Eintreten der Endreaction hat.

in 100 CC., nach Zusatz gepulverten doppelt kohlensauren Natrons, den Rest der arsenigen Säure. Zieht man die zuletzt verbrauchte Jodlösung, nachdem man sie mit 3 multiplicirt hat (weil von den 300 CC. nur 100 dem Versuche unterworfen wurden), von der ab, welche der angewandten arsenigen Säure entspricht, so erhält man die dem vorhandenen Schwefelwasserstoff entsprechende Menge Jodlösung. Bei der Berechnung hat man zu bedenken, dass jetzt 2 Aeq. Jod 3 Aeq. HS entsprechen, denn 1 Aeq. AsO_3 zersetzt einestheils 3 HS zu AsS_3 und 3 HO, anderntheils verlangt es 2 Aeq. Jod, um in Arsensäure überzugehen.

Sehr verdünnte Schwefelwasserstofflösungen können nach diesem Verfahren nicht geprüft werden, da aus solchen das ausgeschiedene Schwefelarsen sich erst nach langer Zeit absetzt, und ein sehr kleiner Theil immer gelöst bleibt *).

c. Man bringt das Schwefelwasserstoffwasser mit einer überschüssigen Lösung von arsenigsaurem Natron zusammen, fügt Salzsäure zu, lässt absitzen und bestimmt das Schwefelarsen nach §. 127. 4. Resultate bei irgend gehaltreicherem Schwefelwasserstoffwasser genau (analytische Belege Nro. 82), bei sehr verdünntem dagegen zu niedrig, weil etwas Arsensulfür gelöst bleibt. Bei Analyse des Weilbacher Wassers lieferte mir daher diese Methode nur 0,006621 und 0,006604 pro M., während zu derselben Zeit der Quelle entnommenes Wasser mit Jod titrirt 0,007025 pro M. HS ergeben hatte. — Statt der arsenigen Säure kann man sich zum Fällen auch des essigsauren Kupferoxyds unter Zusatz von etwas Essigsäure oder einer Silberlösung bedienen und in dem abfiltrirten Schwefelkupfer den Schwefel als schwefelsauren Baryt (nach §. 148. II.), oder in dem Schwefelsilber das Silber als metallisches Silber bestimmen. Bei Anwendung von Kupfersalzen fallen bei sehr verdünnten Flüssigkeiten die Resultate ebenfalls etwas zu niedrig aus, — ob dies auch bei Silberlösung der Fall, darüber fehlen mir specielle Erfahrungen. Als geeignetste Silberlösung empfiehlt Lyte**) eine Auflösung von Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron, die man mit einigen Tropfen Ammon versetzt hat. — Wählt man, wie dies Lyte***) bei Untersuchung eines Eisenvitriol enthaltenden Wassers gethan, zum Fällen des Schwefelwasserstoffs frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd, so zieht man nach dem Abfiltriren und Auswaschen letzteres mit heisser Lösung von essigsaurem Ammon aus, verwandelt dann das zurückbleibende Schwefelblei durch Oxydation mit Salpetersäure etc. in schwefelsaures Bleioxyd und wägt dieses.

Bei Mineralwassern ist die Methode a. immer vorzuziehen, wenn

*) Schwefelwasserstoffwasser, welches im Liter 0,003 Grm. HS enthielt, gab mit einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure erst nach 12 Stunden einen abfiltrirbaren Niederschlag.

) Compt. rend. 43. 765. *) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 441.

ihre Genauigkeit nicht durch Anwesenheit unterschwefligsaurer Salze beeinträchtigt wird.

d. Entwickelt sich Schwefelwasserstoff in gasförmigem Zustande, so leitet man ihn, wenn es sich um Bestimmung grösserer Mengen handelt, am besten erst durch mehrere U-förmige in den Schenkeln kugelförmig aufgeblasene Röhren (Fig. 96 auf S. 476), welche eine alkalische Auflösung von arsenigsaurem Natron enthalten, dann durch ein auf dem Ausgang der letzten Röhre befestigtes Rohr, welches mit Natronlauge befeuchtete Glasscherben enthält, mischt zuletzt die Flüssigkeiten und verfährt nach b. oder c. — Sollen dagegen kleine Quantitäten Schwefelwasserstoff bestimmt werden, welche in einer grossen Menge von Luft etc. enthalten sind, so lässt man zweckmässig das fragliche Gasgemenge in einzelnen kleinen Blasen eine sehr verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium passiren, deren Volumen und Jodgehalt bekannt ist und welche sich in einer langen, in schräger Lage befestigten, gegen Sonnenlicht geschützten Glasröhre befindet. Bestimmt man schliesslich das noch vorhandene Jod mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (§. 146), so erfährt man aus der Differenz die Jodmenge, welche durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff verwandelt worden ist, also jenem entspricht. Das Volumen des Gasgemenges erfährt man, indem man das Wasser misst, welches aus dem das Gas ansaugenden Aspirator ausgeflossen ist. Die Anordnung der Absorptionsröhre ist dieselbe, welche bei der Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft abgebildet werden wird. Die das Gas in das Absorptionsrohr einführende dünne Glasröhre darf jedoch bei Schwefelwasserstoffbestimmungen nicht mit einer Kautschukverlängerung versehen werden.

Auch durch die Gewichtszunahme von Absorptionsröhren lassen sich nach meinen Versuchen *) grössere wie kleinere Mengen von Schwefelwasserstoffgas in sehr guter Weise bestimmen. Man hat nur zu sorgen, dass das den Schwefelwasserstoff enthaltende Gasgemenge erst durch Chlorcalcium vollständig von Wasserdampf befreit wird. Zur Aufnahme des Schwefelwasserstoffs dienen U-förmige Röhren, welche zu $^5/_6$ mit Kupfervitriolbimsstein, zu $^1/_6$ (am Ausgangsende) mit Chlorcalcium gefüllt sind. Der Kupfervitriolbimsstein muss zu dem Ende folgendermaassen bereitet werden. Man übergiesse in einer kleinen Porzellanschale 60 Grm. Bimsstein in erbsengrossen Stückchen mit einer heissen, concentrirten Lösung von 30 bis 35 Grm. Kupfervitriol, bringe die Masse unter stetem Umrühren zur Trockne, setze die Schale dann in ein Luft- oder Oelbad, dessen Temperatur zwischen 150 und 160^0 C. erhalten wird und lasse sie etwa 4 Stunden darin. Ein Röhrchen, welches etwa 14 Grm. Kupfervitriolbimsstein enthält, nimmt ungefähr 0,2 Grm. Schwefelwasserstoff auf. Man wendet der Sicherheit halber immer zwei solche Absorptionsröhren an. Weniger scharf getrockneter Kupfervitriolbims-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 75.

stein nimmt eine weit kleinere Menge Schwefelwasserstoff auf, stärker — bis zum Entweichen des Halhydratwassers — getrockneter veranlasst Zersetzung von Schwefelwasserstoff und Auftreten von schwefliger Säure. — Da diese Bestimmungsmethode des Schwefelwasserstoffs bei der Analyse der rohen Soda im speciellen Theile ausführlich besprochen werden soll, so genügen hier diese kürzeren Angaben.

Endlich kann man auch kleinere Mengen Schwefelwasserstoff, welche anderen Gasen beigemengt sind, in der Weise bestimmen, dass man das Gas durch Bromwasser leitet und hierdurch den Schwefel in Schwefelsäure überführt (vergl. II. A. 2.).

II. Abscheidung und Bestimmung des Schwefels in seinen Verbindungen mit Metallen.

A. Methoden, welche auf der Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure beruhen.

1. Methoden auf trocknem Wege.

a. *Oxydation durch salpetersaure Alkalien* (anwendbar bei allen Schwefelverbindungen). Verlieren die Schwefelverbindungen beim Erhitzen keinen Schwefel, so mengt man die abgewogene, gepulverte Substanz mit 6 Thln. reinem wasserfreiem kohlensaurem Natron und 4 Thln. reinem Salpeter mit Hülfe eines alsdann mit kohlensaurem Natron abzuspülenden runden Glasstabes, erhitzt das Gemenge in einem Platin- oder auch Porzellantiegel (der aber etwas angegriffen wird) bei allmählich gesteigerter Hitze bis zum Schmelzen*), erhält es eine Zeit lang darin, lässt erkalten, erwärmt den Rückstand mit Wasser, giesst die Lösung durch ein Filter ab, kocht den Rückstand mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Natron (um ihm Reste von Schwefelsäure möglichst vollständig zu entziehen), filtrirt, wäscht aus, befreit das Filtrat durch wiederholtes Abdampfen mit reiner Salzsäure von aller Salpetersäure und bestimmt alsdann die dem vorhanden gewesenen Schwefel entsprechende Schwefelsäure nach §. 132. Das ungelöst gebliebene Metall, Metalloxyd oder kohlensaure Salz bestimmt man je nach Umständen entweder durch directe Wägung oder auf eine sonstige geeignete Weise. — Bei Anwesenheit von Blei leitet man, um die in die alkalische Lösung übergegangene kleine Menge Bleioxyd zu fällen, Kohlensäure in die Lösung der Schmelze, bevor man abfiltrirt. — Verlieren dagegen die Schwefelverbindungen beim Erhitzen

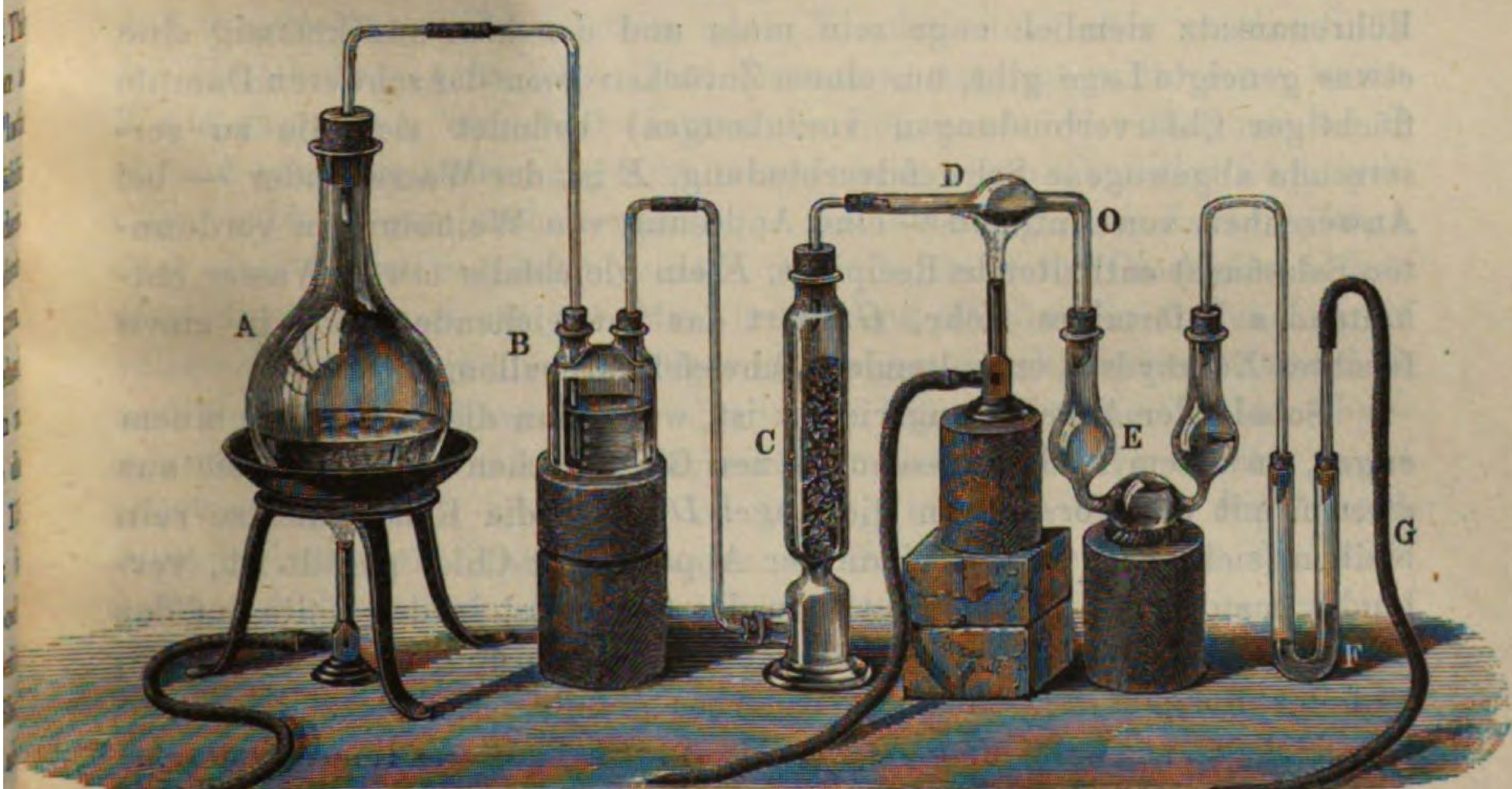
*) Wendet man schwefelhaltiges Leuchtgas zum Erhitzen an, so kann hierdurch die Schwefelsäuremenge in der Schmelze in fehlerhafter Weise vermehrt werden (Price, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 483). Schmelzt man in einem Platintiegel, so steigere man die Hitze nicht unnöthig, weil sonst der Tiegel merklich angegriffen wird.

Schwefel, so mengt man die fein gepulverte Verbindung mit 4 Thln. kohlensaurem Natron, 8 Thln. Salpeter und 24 Thln. reinem, völlig trocknem Kochsalz und verfährt wie zuvor angegeben.

b. *Oxydation durch chlorsaures Kali.* Die Oxydation von Schwefelmetallen durch ein Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron ist wiederholt empfohlen worden. Sie hat das Angenehme, dass die in der Schmelze befindliche Schwefelsäure sich leichter in reinen schwefelsauren Baryt überführen lässt, als wenn salpetersaure Salze zugegen sind, dagegen das Gefährliche, dass — wenigstens bei den öfters empfohlenen Verhältnissen: 1 Thl. Schwefelmetall, 3 Thle. chlorsaures Kali und 3 Thle. kohlensaures Natron (oder 4 Thle. kohlensaures Natron-Kali) — manche Schwefelmetalle, z. B. Fahlerz, Schwefelantimon, äusserst heftige Explosionen veranlassen *), während dies bei anderen nicht der Fall ist. Auch gelingt bei manchen Schwefelverbindungen, z. B. Eisenkies, Kupferkies (Fr. Mohr), die Aufschliessung nicht vollständig. — Man muss daher mit Anwendung des chlorsauren Kalis in einer wie in der anderen Beziehung vorsichtig sein. — H. Rose empfiehlt, auf 1 Thl. Substanz 6 bis 8 Thle. kohlensaures Natron und 1 Thl. chlorsaures Kali zu verwenden.

c. *Oxydation durch Chlorgas* (nach Berzelius und H. Rose, namentlich empfehlenswerth für Sulfosalze von complicirterer Zusammensetzung). Man bedient sich des folgenden oder eines ähnlich construir-

Fig. 98.



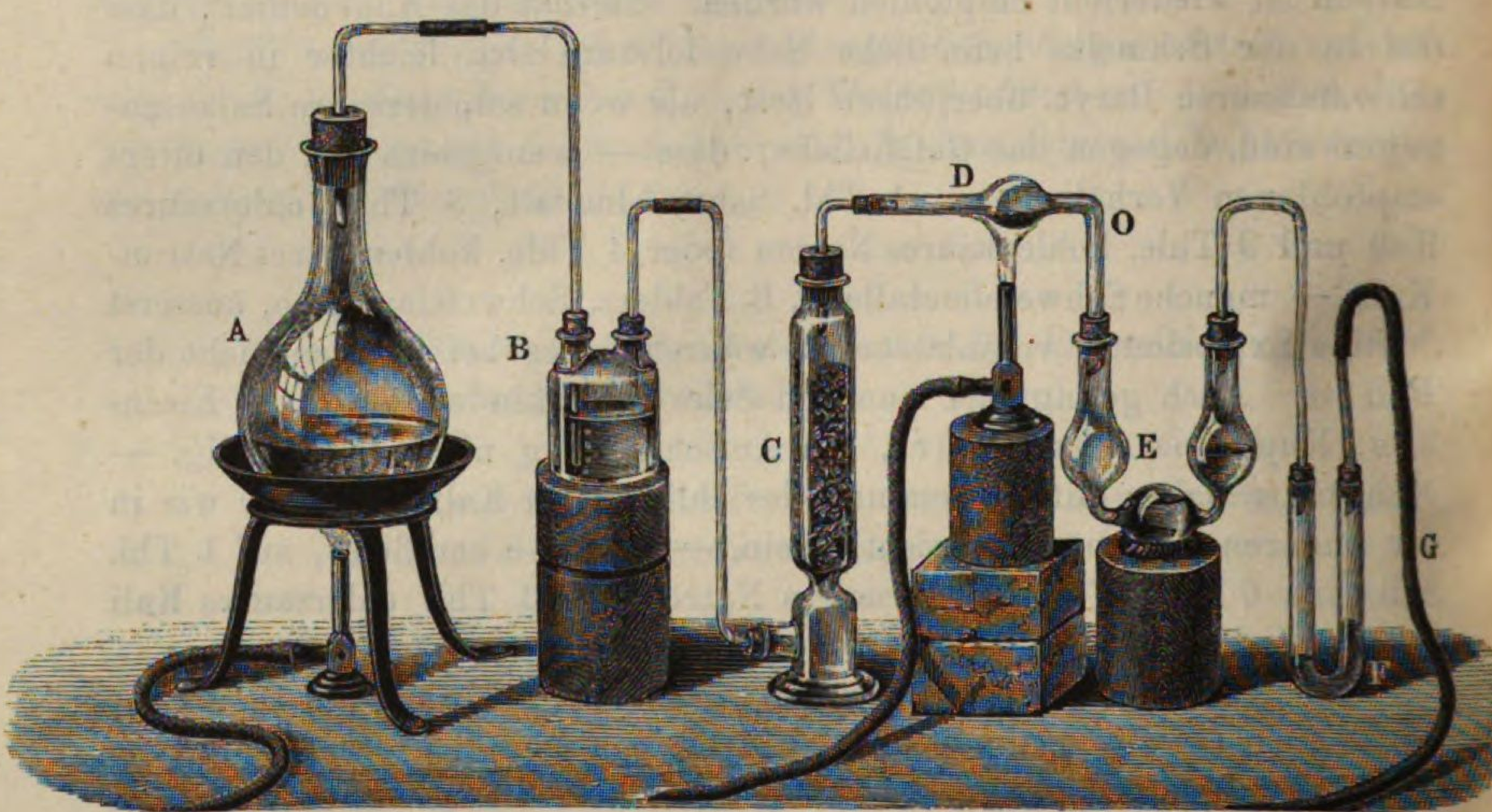
ten Apparates, bei dem die Anwendung vulkanisirten Kautschuks möglichst zu vermeiden ist. Man wähle daher nur Korkstopfen und schiebe

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 107. 128.

bei den Verbindungen durch Schlauchstückchen die Röhren dicht aneinander.

A ist der Chlorentwickelungsapparat*), *B* enthält concentrirte Schwefelsäure, *C* Chlorcalcium. In der Kugelröhre *D* (deren gerader

Fig. 99.



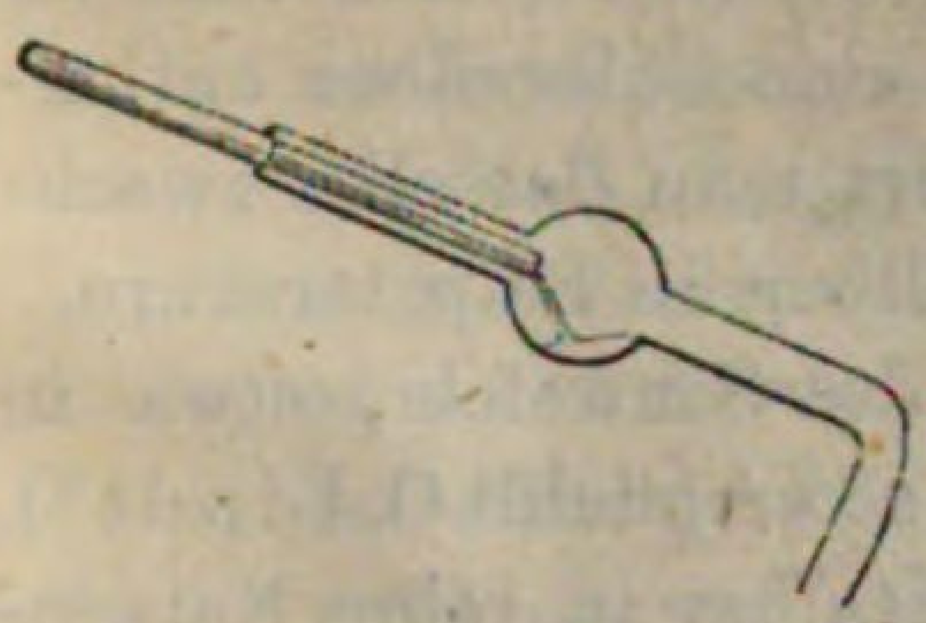
Röhrenansatz ziemlich enge sein muss und der man zweckmässig eine etwas geneigte Lage gibt, um einem Zurückströmen der schweren Dämpfe flüchtiger Chlorverbindungen vorzubeugen) befindet sich die zu zersetzende abgewogene Schwefelverbindung, *E* ist der Wasser (oder — bei Anwesenheit von Antimon — eine Auflösung von Weinsäure in verdünnter Salzsäure) enthaltende Recipient, *F* ein gleichfalls etwas Wasser enthaltendes U-förmiges Rohr, *G* führt das entweichende Chlor in einen feuchtes Kalkhydrat enthaltenden Schwefelsäureballon.

Sobald der Apparat zugerichtet ist, wägt man die Substanz in einem engen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen und bringt sie aus diesem mit der Vorsicht in die Kugel *D*, dass die Röhrenansätze rein bleiben (siehe Fig. 100). Wenn der Apparat mit Chlor gefüllt ist, verbindet man *D* mit *C* und lässt nun das Chlor erst in der Kälte auf das Schwefelmetall einwirken. Sobald keine Veränderung mehr stattfindet, und der Recipient *E* ganz mit Chlorgas gefüllt ist, erhitzt man die Kugel *D* ganz gelinde und sorgt auch, indem man die Röhre *O* warm-

*) 18 Thle. Kochsalz mit 15 Thln. fein gepulvertem Braunstein vermischt, werden mit einer völlig erkalteten Mischung von 45 Thln. englischer Schwefelsäure und 21 Thln. Wasser auf einmal übergossen. Nach dem Umschütteln beginnt eine gleichmässige Chlorentwickelung, die — wenn sie abnimmt — durch gelindes Erhitzen beschleunigt wird.

hält, dass sie sich nicht etwa durch das Sublimat eines flüchtigen Chlormetalles verstopft. — Die Schwefelverbindung wird durch das Chlor völlig zerlegt, die Metalle gehen in Chlormetalle über, welche theils in der Kugel zurückbleiben, theils — sofern sie flüchtig sind, wie Chlorantimon, Chlorarsen, Quecksilberchlorid — in die Vorlage übergehen; der Schwefel verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorschwefel, welcher in den Recipienten *E* fliesst. Mit dem Wasser in Berührung kommend, zerlegt er sich anfänglich in Salzsäure und unterschweflige Säure, unter Abscheidung von Schwefel. Die unterschweflige Säure zerfällt ihrerseits in Schwefel und in schweflige Säure und diese geht durch Einwirkung des Chlorwassers in *E* in Schwefelsäure über. Das Endresultat der Zersetzung ist demnach Schwefelsäure und mehr oder weniger abgeschiedener Schwefel. — Da die Abscheidung des Schwefels die weitere Behandlung des Recipienteninhaltes erschwert, so sucht man sie möglichst zu vermeiden, und es gelingt dies, wenn man langsam erhitzt, so dass immer nur kleine Antheile Chlorschwefel in die völlig mit Chlor gesättigte Flüssigkeit in *E* gelangen. — Die Operation ist beendet, wenn aus der Kugel nichts mehr — als etwa Eisenchlorid, dessen vollständige Verflüchtigung man nicht abzuwarten braucht — abdestillirt. Man erwärmt alsdann die Kugelröhre von *D* nach *O* hin und bewirkt so, dass aller Chlorschwefel und die flüchtigen Chlormetalle nach *E*, mindestens aber an das Ende des Kugelrohres gelangen. Man lässt den Apparat noch eine kurze Weile zusammen, schneidet alsdann die Röhre unter der Biegung bei *O* ab und verschliesst das abgeschnittene, meist einen Theil der flüchtigen Chlorverbindungen enthaltende Ende mit einem glatten Korkstöpfchen oder einer hinten zugeschmolzenen, innen befeuchteten Glasröhre, indem man diese darüber stülpt. Man lässt Alles 24 Stunden stehen, damit während dieser Zeit die flüchtigen Chlormetalle Feuchtigkeit anziehen und sich dann in Wasser ohne Erhitzung lösen, löst die in dem abgeschnittenen Röhrenende enthaltenen Chlormetalle in verdünnter Salzsäure, spült es aus, vereinigt diese Lösung mit dem Inhalte der Röhren *E* und *F*, erwärmt sehr gelinde, bis das freie Chlor verjagt ist, und lässt noch so lange stehen, bis der abgeschiedene Schwefel, welcher anfangs flüssig erscheint, erhärtet ist. Man filtrirt denselben auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn aus, trocknet und wägt ihn. Das Filtrat fällt man mit Chlorbaryum (§. 132) und erfährt so auch die Menge des zu Schwefelsäure oxydirten Schwefels. — In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, welche ausser dem Chlorbaryumüberschuss die flüchtigen Chlormetalle enthält, scheidet und bestimmt man diese nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

Fig. 100.



Die in der Kugelröhre zurückgebliebene Chlorverbindung wird entweder als solche gewogen (Chlorsilber, Chlorblei) oder man löst sie, im

Falle dies nicht zulässig ist (wie bei Kupfer, welches zum Theil als Chlorür, zum Theil als Chlorid zurückbleibt), in Wasser, Salzsäure, Königswasser oder einem anderen geeigneten Mittel und bestimmt das Metall, beziehungsweise die Metalle, nach den bereits angegebenen oder im fünften Abschnitte enthaltenen Methoden. Um eine Chlorsilber enthaltende Kugelröhre zurückwägen zu können, reducirt man dasselbe zweckmässig durch Wasserstoffgas und löst dann das Silber in Salpetersäure.

Handelt es sich nur um die Bestimmung des Schwefels, etwa in Substanzen, welche auch Schwefelsäure enthalten, so empfiehlt O. Lindt*), den Chlorschwefel sammt den flüchtigen Chlormetallen in reine Natronlauge zu leiten, wodurch sogleich Zersetzung eintritt und Schwefelnatrium, unterschwefligsaures Natron, Chlornatrium und unterchlorigsaures Natron sich bilden. Man leitet nach Beendigung der Zersetzung noch zwei Stunden lang Chlor durch die Natronlauge, so dass die Flüssigkeit chlorsaures Natron neben Chlornatrium enthält, verdampft dieselbe zur Trockne, glüht den Rückstand vorsichtig, um das chlorsaure Natron zu zersetzen und bestimmt schliesslich in der Wasserlösung des Rückstandes die dem Schwefel entsprechende Schwefelsäure nach §. 132.

d. *Oxydation durch Quecksilberoxyd* (nach Bunsen). Diese Methode, deren Details bei der Bestimmung des Schwefels in organischen Körpern (§. 188) angegeben werden sollen, eignet sich namentlich zur Bestimmung des Schwefels in flüchtigen Verbindungen, oder in solchen, welche beim Erhitzen Schwefel entweichen lassen.

2. Methoden auf nassem Wege.

a. *Oxydation des Schwefels durch Sauerstoff abgebende Säuren oder Halogene* **).

α. Man wägt die Schwefelmetalle im fein gepulverten Zustande in einem kleinen auf einer Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen ab und wirft dasselbe in eine starke, ziemlich geräumige, mit einem Glasstopfen verschliessbare Flasche, welche eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge von rother, rauchender (von Schwefelsäure vollkommen freier***) Salpetersäure enthält. Unmittelbar nach dem Hineinwerfen verschliesst man die Flasche. Wenn die am Anfang stürmische Einwirkung nachgelassen hat, schüttelt man ein wenig um, und wenn hierdurch keine

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 370.

**) Bei Anwesenheit von Blei, Baryt, Strontian, Kalk, Zinn und Antimon ist die Methode b. der Methode a. vorzuziehen.

***) Ich erinnere daran, dass man Salpetersäure und auch Salzsäure nur in der Art genau auf Schwefelsäure prüfen kann, dass man sie im Wasserbade fast ganz verdampft, den letzten Tropfen in Wasser aufnimmt und diese Lösung mit Chlorbaryum prüft. Stehen ganz reine Säuren nicht zu Gebote, so bestimmt man den Schwefelsäuregehalt derselben und arbeitet mit gemessenen Mengen.

neue Reaction entsteht, und die Dämpfe in der Flasche sich verdichtet haben, nimmt man den Stopfen weg, spült ihn mit etwas Salpetersäure in die Flasche ab und erwärmt diese gelinde.

aa. Aller Schwefel ist oxydirt worden. Man verdünnt mit viel Wasser und bestimmt in der klaren*) Flüssigkeit, nachdem man sie durch Abdampfen unter Zusatz von etwas Chlornatrium, und gegen Ende unter wiederholtem Zusatz von reiner starker Salzsäure zu der zuvor erkalteten Flüssigkeit von aller Salpetersäure befreit hat, die gebildete Schwefelsäure nach §. 132. Man achte wohl darauf, ob der schwefelsaure Baryt rein sei und reinige ihn nöthigenfalls nach den im §. 132 angegebenen Methoden. — Die im Filtrate befindlichen Basen trennt man vom überschüssigen Barytsalz nach den im fünften Abschnitte anzugebenden Methoden.

bb. Es schwimmt noch ungelöster Schwefel in der Flüssigkeit herum. Man fügt in kleinen Portionen chlorsaures Kali oder auch starke Salzsäure zu und digerirt längere Zeit in gelinder Wärme. Hierdurch gelingt es häufig, den Schwefel ganz zu lösen. Sollte dies nicht eintreten, und zeigt sich der abgeschiedene Schwefel rein gelb, so verdünnt man mit Wasser, sammelt den Schwefel auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn sorgfältig aus, trocknet und wägt ihn. Nachdem er gewogen, glüht man die ganze Menge desselben oder eine Probe, um beurtheilen zu können, ob derselbe rein war. Bleibt ein fixer Rückstand (gewöhnlich eingesprengter Quarz, Gangart etc., aber möglichenfalls auch schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaurer Baryt etc.), so ist dessen Gewicht von dem des unreinen Schwefels abzuziehen. In der von dem Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die gebildete Schwefelsäure wie in aa. und addirt die daraus berechnete Schwefelmenge zu der direct gewogenen. Enthält der beim Glühen des Schwefels gebliebene Rückstand ein unlösliches schwefelsaures Salz, so ist dies nach §. 132 zu zerlegen und auch der darin enthaltene Schwefel zuzuzählen.

Bei Anwesenheit von Wismuth ist das Zufügen von chlorsaurem Kali oder von Chlorwasserstoffsäure nicht räthlich, da Gegenwart von Chlor dessen Bestimmung erschwert.

β. Man mengt das fein gepulverte Schwefelmetall durch Umschütteln in einem trocknen Kolben mit gepulvertem schwefelsäurefreiem chlorsaurem Kali und fügt mässig concentrirte Salzsäure in kleinen Portionen zu. Den Kolben bedeckt man mit einem Uhrglase oder umge-

*) Klar kann die Flüssigkeit natürlich nur dann sein, wenn die Metalle abwesend sind, welche mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden. Sind solche zugegen, so verfahre man nach bb., weil sich dann die vollständige Oxydation des Schwefels weniger sicher erkennen lässt.

stülpten Kölbchen. Nach längerer Einwirkung in der Kälte erwärmt man gelinde, zuletzt auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Je nachdem aller Schwefel gelöst ist oder nicht, verfährt man sodann nach *α.* aa. oder bb. Dass man im letzten Falle sogleich verdünnt und abfiltrirt, bedarf kaum besonderer Erwähnung. — Auch durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1,36 specif. Gew. und chlorsaurem Kali, welches letztere in Portionen zu der auf dem Wasserbade erhitzten Flüssigkeit gesetzt wird, lässt sich die Oxydation des Schwefels gut und in der Regel rascher und vollständiger bewirken, als durch chlorsaures Kali und Salzsäure. Vergleiche hierzu die Versuche von Storer*), Pearson und Bowditch**).

γ. Statt der in *α.* und *β.* genannten Oxydationsmittel wendet man öfters auch nur starkes Königswasser an. J. Lefort***) empfiehlt dasselbe für diesen Zweck aus 1 Thl. starker Salzsäure und 3 Thln. sehr concentrirter Salpetersäure zu mischen.

δ. Auch durch Brom lässt sich der Schwefel in Schwefelmetallen in Schwefelsäure überführen. Kiese und Blenden übergiesst man zu dem Ende mit etwas Wasser, fügt nach und nach Brom zu und digerirt in ganz gelinder Wärme. Zur Oxydation des Schwefels in auf nassem Wege dargestellten Schwefelmetallen genügt schon gutes Bromwasser. P. Waage†) zieht das Brom allen anderen Oxydationsmitteln auf nassem Wege vor, empfiehlt aber, dasselbe durch Destillation in einem Apparate ohne irgend eine Kautschukverbindung zu reinigen, bevor man es verwendet.

b. *Oxydation des Schwefels durch Chlor in alkalischer Lösung,* nach Rivot, Beudant und Daguin††).

Man erhitzt das sehr fein gepulverte Schwefelmetall oder den Rohschwefel (denn auch zur Schwefelbestimmung in solchem eignet sich die Methode) mehrere Stunden lang mit schwefelsäurefreier Kalilauge (wodurch freier Schwefel, sowie die Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons gelöst werden), und leitet dann Chlor in die Flüssigkeit. Der Schwefel oxydirt sich schnell zu Schwefelsäure, welche in Form schwefelsauren Kalis gelöst wird, während die in Oxyde verwandelten Metalle ungelöst bleiben. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird angesäuert und daraus die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt (§. 132). Arsen und Antimon gehen als Säuren mit dem Schwefel in die alkalische Lösung über; nicht so vorhandenes Blei, es geht in Hyperoxyd über und bleibt vollständig ungelöst, daher die beschriebene Methode bei Anwesenheit von Schwefelblei besonders zu empfehlen ist. Bei Gegenwart

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 71. **) Daselbst 9. 82. ***) Daselbst 9. 81. †) Daselbst 10. 206. ††) Compt. rend. 1835. 855. — Journ. f. prakt. Chem. 61. 134.

von Schwefeleisen bildet sich erst schwefelsaures Kali und Eisenoxydhydrat, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors in eisensaures Kali überzugehen beginnt. Sobald sich daher die Flüssigkeit roth zu färben anfängt, unterbricht man den Chlorstrom und erwärmt — um die Eisensäure zu zerstören — einige Augenblicke mit etwas Quarzpulver.

Bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens tritt zuweilen, namentlich bei Anwesenheit von Quarzsand, Eisenkies, Kupferoxyd etc. eine heftige Entwickelung von Sauerstoff ein. Wenn diese Zersetzung beginnt, widersetzt sie sich fast vollständig der oxydirenden Wirkung des Chlors. Man kann sie jedoch bei der Analyse dadurch verhindern, dass man die zu untersuchenden Substanzen aufs Feinste pulvert.

c. In Betreff der Methode von Cloëz und Guignet (Oxydation des Schwefels durch übermangansaures Kali) vergleiche „Analyse des Schiesspulvers“ im speciellen Theile.

B. Methoden, welche auf der Ueberführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelmetall beruhen.

a. Zur Bestimmung des Schwefels in den in Wasser löslichen Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden verfährt man, sofern sie überschüssigen Schwefel nicht enthalten, am besten nach §. 148. I. b. oder c. Sind dieselben frei von Säuren des Schwefels, so kann man den darin enthaltenen Schwefel auch durch Bromwasser in Schwefelsäure überführen. — Die Basen bestimmt man zweckmässig in einer besonderen Portion, die man durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure oder — wenn nur Alkalimetalle zugegen sind — auch wohl durch Glühen mit 5 Thln. Chlorammonium in einem Porzellantiegel zerlegt. — (Enthalten die genannten Verbindungen überschüssigen Schwefel, so oxydirt man zum Behufe der Schwefelbestimmung entweder durch Chlor in alkalischer Lösung, oder man verfährt nach B. c. oder nach C.; — enthalten sie unterschwefligsaures oder schwefligsaures Salz, so verfährt man nach §. 168.

b. Auch direct kann man den in alkalischen Flüssigkeiten als Einfach-Schwefelmetall oder Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall enthaltenen Schwefel titriren, und zwar mittelst einer ammoniakalischen Silber- oder Kupferlösung von bekanntem Titre. Von jener setzt man zu der mit Ammon versetzten und erhitzten Flüssigkeit, bis weitere Silberlösung in einer abfiltrirten Probe nur noch eine schwache Trübung erzeugt (Lestelle*), von dieser fügt man zu der mit Ammon versetzten und auf 50 bis 60° erwärmten Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln und Erhitzen zum Kochen, bis kein weiterer Niederschlag von CuO, 5 CuS mehr entsteht und die Flüssigkeit anfängt, sich blau zu färben (Verstraet**).

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 94. **) Daselbst 4. 216.

Löst man 9,754 Grm. reines Kupfer in 40 Grm. Salpetersäure, kocht, fügt 180 bis 200 CC. Ammonflüssigkeit hinzu und Wasser bis zum Liter, so entspricht 1 CC. 0,01 NaS. — Die Methoden eignen sich namentlich für technische Zwecke, z. B. zur Bestimmung des Schwefelnatriums in Sodalauge etc. — Dass man das gefällte Schwefelsilber oder Schwefelkupfer oder Schwefelblei (wenn man zur Fällung eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge verwendet hat) auch in einer oder der andern Art gewichtsanalytisch bestimmen kann, bedarf kaum der Erwähnung.

c. Lässt sich aus Schwefelmetallen durch Erhitzen mit Salzsäure aller Schwefel als Schwefelwasserstoff austreiben, so kann man die Substanz in einem kleinen Kölbchen mit concentrirter Salzsäure bis zur gänzlichen Zersetzung und zur vollständigen Austreibung des Schwefelwasserstoffs erhitzen und letzteren nach einer der in §. 148. I. angegebenen Methoden bestimmen. — Ist die zu untersuchende Substanz eine Flüssigkeit, so empfiehlt sich zur Entbindung des Schwefelwasserstoffs der Apparat, welcher auf Seite 449, als zur Austreibung der Kohlensäure dienlich, abgebildet und beschrieben ist. Doch ersetzt man das Rohr *h* alsdann durch einen kleinen aufsteigenden Kühler (vergl. im speciellen Theile die „Analyse der rohen Soda"). Bei Polysulfureten ist der in dem Entwickelungskolben abgeschiedene Schwefel auf einem bei 100° getrockneten Filter abzufiltriren, auszuwaschen, erst bei 70°, dann kürzere Zeit bei 100° zu trocknen und zu wägen.

C. Methode, welche auf der Abscheidung und Wägung des Schwefels beruht.

Zur Bestimmung des Schwefels in Schwefellebern (alkalischen Polysulfureten) bedient man sich nach M. Mortreux*) zweckmässig des folgenden Verfahrens. Man extrahirt 10 Grm. mit ausgekochtem Wasser, erhöht das Filtrat durch Auswaschen auf 100 Grm. oder CC. und bringt 10 Grm. oder CC., welche alsdann den löslichen Theil von 1 Grm. Substanz enthalten, in eine mit einem Glashahn versehene, 40 bis 45 CC. fassende Bürette, deren unterer Auslauf schräg abgeschnitten und eng ist. Man fügt jetzt, unter zeitweisem Umschütteln der verstopften Bürette, eine Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung (1 Thl. Jod, 5 Thle. Jodkalium, 50 Thle. Wasser) zu, bis die Flüssigkeit eben ganz entfärbt ist, und eine Probe ein mit Eisenvitriollösung getränktes und getrocknetes Papier nicht mehr bräunt. Nachdem man nun 8 — 10 CC. Schwefelkohlenstoff zugesetzt hat, verstopft man, drückt mit dem Finger auf den Stopfen und schüttelt. Man hält jetzt die Bürette eine Zeit lang verkehrt, dreht sie dann um, lässt die Lösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff fast ganz in ein gewogenes Schälchen abfliessen, bringt eine neue Portion Schwefelkohlenstoff in die Bürette, mischt, lässt den Schwe-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 390.

felkohlenstoff wieder in das Schälchen ablaufen und wiederholt endlich diese Operation noch einmal. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs wägt man den zurückbleibenden Schwefel.

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Chlorsäure.

§. 149.

1. Salpetersäure.

I. Bestimmung der freien Salpetersäure.

Wenn man freie Salpetersäure in einer Lösung hat, welche keine andere Säure enthält, so bestimmt man dieselbe entweder durch Ermittelung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit oder maassanalytisch, indem man einen bestimmten Theil der Lösung mit einer verdünnten Natronlauge von bekanntem Gehalt neutralisirt (vergl. den speciellen Theil, Abschnitt Acidimetrie). — Auch folgende Methode führt zum Ziel. Man versetzt die Lösung mit Barytwasser, bis die Reaction eben alkalisch geworden ist, verdampft unter Zusatz reinen kohlensauren Wassers bis fast zur Trockne, verdünnt den Rückstand mit Wasser, filtrirt die jetzt nicht mehr alkalische Lösung, wäscht den gebildeten kohlensauren Baryt aus, bestimmt in dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrat den Baryt nach §. 101 und berechnet für je 1 Aeq. Baryt 1 Aeq. Salpetersäure. — Endlich lässt sich freie Salpetersäure auch in der Art auf einfache Weise bestimmen, dass man sie mit Ammon übersättigt, die Flüssigkeit in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne verdampft und den bei 110 bis 120° C. getrockneten Rückstand (NH_4O, NO_5) wägt (Schaffgotsch). Die Resultate können natürlich nur dann genau sein, wenn das verwandte Ammon beim Abdampfen in Platin keinen Rückstand lässt.

II. Trennung der Salpetersäure von den Basen und Bestimmung der gebundenen Salpetersäure.

Die Bestimmung der gebundenen Salpetersäure ist eine wichtige und zuweilen schwierige Aufgabe. Mit ihrer Lösung haben sich in neuerer Zeit viele Chemiker beschäftigt. Ich muss von vornherein rathen, die Methode, welche man bei einer Untersuchung zu wählen gedenkt, vorerst an abgewogenen Mengen eines reinen salpetersauren Salzes wiederholt zu prüfen, auf dass man das Verfahren genau kennen lerne und sich zunächst die Geschicklichkeit erwerbe, ohne welche bei den zum

Theil complicirten Methoden ein Gelingen nicht erwartet werden kann. Bei der grossen Zahl von Methoden, welche in Vorschlag gekommen sind, muss ich mich darauf beschränken, die einfachsten und besten anzuführen.

a. *Methoden, welche auf der Verflüchtigung der Salpetersäure auf trocknem Wege beruhen.*

α. In Salzen, welche schwere Metalloxyde oder Erden enthalten, kann die Bestimmung der Salpetersäure durch blosses Glühen der wasserfreien Verbindungen bewerkstelligt werden. Ist man sicher, dass die Oxyde in dem Zustande zurückbleiben, in welchem sie in dem zersetzten Salze enthalten waren, so gibt der Gewichtsverlust geradezu den Gehalt an Salpetersäure an.

β. Liegen salpetersaure Salze vor, deren Glührückstände keine constante Zusammensetzung haben, oder bei deren Glühen die Tiegel stark angegriffen werden (salpetersaure Alkalien, salpetersaure alkalische Erden), so schmelzt man die wasserfreie, auch von organischen und sonstigen flüchtigen Körpern freie Substanz mit einem nicht flüchtigen Schmelzmittel und bestimmt die Salpetersäure aus dem Gewichtsverlust. Als Schmelzmittel sind vorgeschlagen worden: Boraxglas von v. Schaffgotsch*) (auf 1 Nitrat 3 Thle. Boraxglas), saures chromsaures Kali von Persoz**) (auf 1 Nitrat etwa 2 Thle. saures chromsaures Kali) und Kieselsäure von Reich***). Alle drei liefern befriedigende Resultate, wenn die Versuche mit genauer Kenntniss und sorgfältiger Berücksichtigung der Eigenthümlichkeiten der einzelnen Schmelzmittel angestellt werden †). Am meisten empfiehlt sich (weil sich das Schmelzmittel leicht beschaffen lässt, und die Ausführung am leichtesten und sichersten gelingt) die Kieselsäure. — Ich beschreibe die Methode im Folgenden in ihrer Anwendung auf Kali- oder Natron-Salpeter.

Man schmelzt denselben bei möglichst niederer Temperatur, giesst ihn in ein erwärmtes Porzellanschälchen aus, pulvert und trocknet das Pulver vor dem Abwägen nochmals scharf. Man bringt jetzt in einen Platintiegel 2 bis 3 Grm. Quarzpulver, glüht gut und bestimmt das Gewicht nach dem Erkalten. Dazu bringt man etwa 0,5 Grm. des nach Angabe vorbereiteten Salpeterpulvers, mengt gut und überzeugt sich durch die Wage, dass beim Mengen nichts verloren gegangen ist. — Der bedeckte Tiegel wird einer schwachen, bei Tage eben sichtbaren Rothglühhitze eine halbe Stunde lang ausgesetzt und nach dem Abkühlen mit dem Deckel gewogen. Der Gewichtsverlust ist gleich der gesuchten Menge Salpetersäure. — Schwefelsaure Salze oder Chloralkalimetalle werden bei

*) Poggend. Annal. 57. 260. **) Répertoire de Chim. appliquée 1861. 253. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 85. ***) Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift 1861. Nr. 21. — Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 86. †) Vergl. meine Versuche in der Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 181.

der angegebenen Temperatur nicht zersetzt; erhitzt man aber stärker, so können sich letztere verflüchtigen. Die Einwirkung reducirender Gase ist zu vermeiden. Die Beleganalysen, welche Reich a. a. O. mittheilt, sowie in meinem Laboratorium ausgeführte Analysen *) gaben sehr befriedigende Resultate.

b. *Methode, welche auf dem Abdestilliren des Salpetersäurehydrats beruht.*

Durch Destillation salpetersaurer Salze mit mässig verdünnter Schwefelsäure lassen sich alle salpetersauren Salze zersetzen. Das in die Vorlage übergehende Salpetersäurehydrat lässt sich dann nach I. maassanalytisch oder gewichtsanalytisch bestimmen. Dieses schon von Gladstone **) empfohlene Verfahren ist später von H. Rose und Finkener ***) sorgfältig studirt worden. Um genaue Resultate zu erhalten, destillirt man 1 bis 2 Grm. des salpetersauren Salzes mit einem erkalteten Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser. Auf 1 Grm. Salpeter nehme man 5 CC. Schwefelsäure und 10 CC. Wasser. Die Destillation geschieht entweder unter Anwendung eines Thermometers bei 160° bis 170° C. im Paraffin- oder Sandbad (Zeitdauer der Destillation bei 1 bis 2 Grm. Salpeter 3 bis 4 Stunden) oder im luftverdünnten Raum unter Anwendung eines Wasserbades. Letzteres Verfahren ist das bessere. — Zu ersterem verbindet man den ausgezogenen und abwärts gebogenen Hals der tubulirten Retorte mit einer U-förmigen Röhre mit kugelförmigen Erweiterungen am unteren Theil wie an den Schenkeln. Diese Vorlage enthält eine abgemessene Menge Normal-Natron- oder Kalilauge (§. 215). — Die Destillation im luftleeren Raum lässt sich, ohne Anwendung einer Luftpumpe, nach Finkener also ausführen: Man bringt die abgemessene Menge von Wasser und concentrirter Schwefelsäure in die tubulirte Retorte und die erforderliche Menge titrirter Kali- oder Natronlösung, die man bis zu 30 CC. verdünnt, in einen Kolben mit engem Halse von ungefähr 200 CC. Inhalt. Darauf verbindet man mittelst einer Kautschukröhre den Kolben mit der Retorte luftdicht, so dass die ausgezogene Spitze der Retorte bis nahe in den Bauch des Kolbens reicht, und erhitzt bei geöffnetem Tubulus sowohl den Inhalt der Retorte als auch den des Kolbens bis zum Kochen. Wenn durch längeres Kochen die Luft aus dem Apparate entfernt worden ist, bringt man das in einem kleinen Glasröhrchen abgewogene Salz durch den Tubus in die Retorte, verschliesst dieselbe dann sofort luftdicht und entfernt zugleich die Lampen. Man destillirt dann im Wasserbade die Salpetersäure ab, während der Kolben abgekühlt wird. Die Menge der übergegangenen Salpetersäure wird schliesslich durch Rücktitrirung des

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 184. **) Journ. f. prakt. Chem. 64. 442.
***) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 309.

noch freien Alkalis gefunden. Fürchtet man, durch einmalige Destillation nicht alle Salpetersäure in die Vorlage getrieben zu haben, so kann man durch Erhitzung des Kolbens und Abkühlung der Retorte Wasser in diese destilliren, worauf dann die Destillation aus der Retorte noch einmal wiederholt wird. Das so erhaltene Destillat ist stets frei von Schwefelsäure, daher die Resultate sehr genau. Die Base bleibt als schwefelsaures Salz in der Retorte. Bei Anwesenheit von Chlormetall setzt man dem Inhalte der Retorte eine zur Zersetzung des Chlormetalles genügende Menge gelösten schwefelsauren Silberoxyds oder — wenn viel Chlormetall zugegen ist — feuchten Silberoxydes zu. Man erhält alsdann die Salpetersäure gänzlich frei von Chlor.

c. *Methoden, welche auf der Zersetzung salpetersaurer Salze durch Alkalien und alkalische Erden beruhen.*

α. Salpetersaure Salze, deren Basen durch ätzende oder kohlensaure Alkalien vollständig abgeschieden werden, kann man — vorausgesetzt, dass sich basische Salze nicht mit niederschlagen — einfach in der Weise analysiren, dass man sie mit einer überschüssigen Menge einer titrirten Lösung von Kali oder Natron oder auch von kohlensaurem Alkali kocht. Nach dem Erkalten verdünnt man auf $^1/_4$ oder $^1/_2$ Liter, mischt, lässt absitzen, zieht einen Theil der überstehenden klaren Flüssigkeit ab, bestimmt darin das noch freie Alkali und erfährt, nach Berechnung vom Theil aufs Ganze, die Menge des durch Salpetersäure gebundenen. Dieses Verfahren wurde von Langer und Wawnikiewicz *) angewandt, war aber schon früher genau bekannt **). Hayes erhielt mittelst desselben bei salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Wismuthoxyd gute, bei Zersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch kohlensaures Natron minder gute Resultate ***). — Wendet man die Methode bei salpetersaurem Ammon an, so muss nach Zusatz der Alkalilauge erhitzt werden, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist.

Dass die Methode nur anwendbar, wenn neben der Salpetersäure keine andere Säure vorhanden, bedarf kaum der Erwähnung.

β. In salpetersauren Salzen, deren Basen durch Baryt- oder Kalkhydrat oder durch die kohlensauren Salze der genannten Basen [oder auch durch frisch dargestelltes, von unterschwefligsaurem Baryt freies Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum (Claus †)] gefällt werden, kann man — sofern andere Säuren nicht zugegen sind — die Salpetersäure mit Genauigkeit in der Art bestimmen, dass man nach geschehener Ausfällung in der Kälte oder Hitze filtrirt, durch das Filtrat erforderlichen Falles Kohlensäure leitet, bis aller Baryt ausgefällt ist, erhitzt, filtrirt

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 230. **) Vergl. meine Anleit. zur quant. Analyse, 4te Aufl. §. 149. II. c. ***) H. Rose, Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 306. †) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 372.

und im Filtrat den Baryt mittelst Schwefelsäure bestimmt. 1 Aeq. desselben entspricht 1 Aeq. Salpetersäure. — Bei Anwendung des Verfahrens auf salpetersaures Wismuthoxyd muss nach Zusatz des Barythydrates gekocht werden, bis das ausgeschiedene Wismuthoxyd völlig gelb erscheint (Ruge, Lüddecke*).

d. *Methoden, welche auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür beruhen.*

α. Die Einwirkung freier Salpetersäure auf Eisenchlorür ist zuerst von Pelouze**) zur Bestimmung der Salpetersäure benutzt worden. Die Umsetzung erfolgt nach dem Schema: $6\,FeCl + KO, NO_5 + 4\,HCl = 4\,HO + KCl + 3\,Fe_2Cl_3 + NO_2$.

Pelouze benutzt diese Grundlage in der Art, dass er eine überschüssige bekannte Menge Eisenchlorür anwendet und den noch vorhandenen Rest mit Chamäleon bestimmt. Seine die Ausführung betreffende Vorschrift, welche ich in der Anmerkung mittheile***), gibt zuweilen gute, zuweilen unrichtige, nie ganz zuverlässige Resultate. Hierin stimmen Alle überein, die sich kritisch mit der Methode beschäftigt haben, vergl. Fr. Mohr †), Abel und Bloxam ††). Auch die vielfachen in meinem Laboratorium angestellten Versuche bestätigten es mir.

Als Gründe der mangelhaften Genauigkeit sind folgende zu nennen:

a. Vor Allem Einwirkung von Luft auf das in dem Kolben neben Wasserdampf vorhandene Stickoxydgas, wodurch Salpetersäure regenerirt wird.

b. Nicht vollständiges Austreiben des Stickoxyds aus der Flüssigkeit, wodurch sie mehr Chamäleonlösung reducirt, als ihrem Eisenoxydulgehalte entspricht; nur bei verdünnten Lösungen zu befürchten.

c. Entweichen von Salpetersäure, bevor sie auf das Eisenchlorür eingewirkt hat; bei sehr raschem Kochen der Flüssigkeit nach Zusatz des salpetersauren Salzes und bei relativ geringem Ueberschuss an Eisenchlorür zu besorgen.

d. Wohl auch dann und wann Verlust an Eisen bei unvorsichtigem Kochen; namentlich dann zu befürchten, wenn ein Theil des Eisenchlorürs sich oberhalb der Flüssigkeit in fester Gestalt absetzt.

*) Zeitschrift f. analy. Chem. 6. 233. **) Journ. f. prakt. Chem. 40. 324.

***) Man löst 2 Grm. Clavierdraht in 80 bis 100 CC. reiner concentrirter Salzsäure unter Erwärmen in einem etwa 150 CC. fassenden Kolben auf, der durch einen eine eingepasste Glasröhre enthaltenden Stopfen verschlossen ist, bringt dann 1,2 Grm. des zu prüfenden salpetersauren Kalis oder eine äquivalente Menge eines anderen salpetersauren Salzes hinzu und erhitzt, nach wieder aufgesetztem Kork, rasch zum Sieden. Nach 5 bis 6 Minuten giesst man die wieder hell gewordene Flüssigkeit in einen grösseren Kolben, verdünnt mit Wasser stark und bestimmt das noch vorhandene Eisenchlorür mit übermangansaurem Kali.

†) Lehrbuch der Titrirmethode. I. 216. ††) Quart. Journ. of the Chem. Soc. IX. p. 97, — auch Journ. f. prakt. Chem. 69. 262.

Es ist mir gelungen, die Ausführung so zu modificiren, dass alle diese Fehlerquellen vermieden und Resultate erlangt werden, die in Betreff ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit vollkommen befriedigend sind.

Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 CC. Inhalt mit langem Halse und spanne sie so ein, dass letzterer ein wenig schräg aufwärts gerichtet ist. Man bringe in ihren Bauch etwa 1,5 Grm. feinen Eisendraht (genau abgewogen) und setze etwa 30 bis 40 CC. reine rauchende Salzsäure zu. Man leite jetzt durch den Tubulus, mittelst einer nur etwa 2 Centimeter in die Retorte reichenden Glasröhre, durch Kalilauge gewaschenes Wasserstoffgas oder besser noch reines kohlensaures Gas ein und verbinde den Hals der Retorte mit einem U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Rohre. Den Bauch der Retorte setze man auf ein Wasserbad und erhitze gelinde bis zu erfolgter Lösung des Eisens. Man lasse jetzt im Wasserstoffstrome, beziehungsweise Kohlensäurestrome, erkalten, verstärke den Gasstrom und werfe durch den Hals der Retorte das in einem kleinen Röhrchen abgewogene salpetersaure Salz (dessen Menge so zu berechnen ist, dass darin nicht mehr als etwa 0,200 Grm. Salpetersäure enthalten ist) sammt dem Röhrchen in den Bauch der Retorte. Nachdem die Verbindung des Halses mit dem U-förmigen Rohre hergestellt ist, erhitze man den Inhalt der Retorte im Wasserbade etwa $^1/_4$ Stunde, entferne alsdann das Wasserbad, erhitze nunmehr mit der Lampe zum wallenden Kochen, bis die durch das absorbirte Stickoxydgas dunkel gefärbte Lösung die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und setze auch nach Erreichung dieses Punktes das Kochen noch einige Minuten fort. Hierbei ist zu beachten, dass man durch jeweiliges Umschütteln Sorge tragen muss, dass sich an der Retortenwandung nirgends trockenes Salz absetze. Bevor man mit dem Kochen aufhört, verstärke man den Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, auf dass nicht beim Wegnehmen der Lampe durch das U-förmige Rohr Luft eintrete. Man lässt im Gasstrome erkalten, verdünnt mit Wasser stark und bestimmt endlich das noch als Oxydul vorhandene Eisen mit chromsaurem Kali nach S. 281. b, oder mit übermangansaurem Kali nach S. 281. γ. — 168 Eisen, welche durch die Salpetersäure aus Chlorür in Chlorid verwandelt worden sind, entsprechen 54,04 Salpetersäure. Meine in den Annal. der Chem. u. Pharm. 106. 217 mitgetheilten Versuche lieferten, bei Bestimmung der Salpetersäure in reinem Salpeter, 100,1 — 100,03 — 100,03 und 100,5 statt 100.

β. Seit man das Eisenoxyd mit Genauigkeit direct zu titriren gelernt hat, ist es in der Regel bequemer und genauer, nicht (wie bei *α.*) das nach Einwirkung der Salpetersäure unoxydirt gebliebene Eisenoxydul, sondern, wie dies zuerst C. D. Braun *) vorgeschlagen und ausgeführt hat, das entstandene Eisenchlorid zu bestimmen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 421.

Die folgende Art der Ausführung empfehle ich als die beste*): Man gebraucht ausser den Erfordernissen zur Titrirung des Eisenchlorids mittelst Zinnchlorürs (S. 288) eine saure Eisenoxydullösung, welche man zweckmässig bereitet, indem man 100 Grm. möglichst oxydfreien Eisenvitriol in 150 bis 200 CC. Salzsäure von 1,10 bis 1,12 specif. Gew. unter Erwärmen in einem 500 CC. fassenden Messkolben löst, dann rauchende Salzsäure bis zur Marke zufügt und schüttelt. Da jedoch diese Lösung nicht leicht ganz oxydfrei zu erhalten ist, so bestimme man nach der S. 289 gegebenen Vorschrift, wie viel der Zinnchlorürlösung erforderlich ist, um das in 50 CC. der salzsauren Lösung enthaltene Eisenchlorid zu reduciren. Es empfiehlt sich, die Lösung in einer Kohlensäureatmosphäre zu erhitzen und den Versuch unmittelbar vor oder nach dem folgenden anzustellen.

Man bringt das abgewogene salpetersaure Salz (dessen Menge so zu wählen, dass darin nicht mehr als 0,2 Grm. Salpetersäure enthalten ist) in einen langhalsigen Kolben, auf welchen ein doppelt durchbohrter Pfropf passt. Derselbe trägt zwei Glasröhren, von denen die eine fast in den Bauch des Kolbens reicht, während die andere nur wenig einragt. Man leitet Kohlensäure durch erstere ein, lässt alsdann, wenn der Kolben mit Kohlensäure ganz gefüllt ist, 50 CC. der salzsauren Eisenvitriollösung einfliessen, leitet noch eine Zeit lang Kohlensäure durch den Kolben, erhitzt sodann, und zwar anfangs längere Zeit ganz gelinde, allmählich zum Sieden, bis die Flüssigkeit die schwärzliche Farbe verloren und die reine Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und bis das austretende Gas, eingeleitet in verdünnten mit etwas Jodkalium versetzten Stärkekleister, keine Jodamylumbildung mehr veranlasst. Man nimmt jetzt den Pfropf mit den Röhren weg, spült die längere nöthigenfalls ab und bestimmt nach Verdünnen des Rückstandes mit dem doppelten Volum Wasser, das Eisenchlorid nach Seite 289. Das Erkalten zum Behufe der Titrirung des kleinen Zinnchlorürüberschusses mit Jodlösung lässt man zweckmässig im Kohlensäurestrom geschehen. — Von der verbrauchten Zinnchlorürlösung zieht man erstens den kleinen Ueberschuss ab, den man mit Jodlösung ermittelt hat, zweitens die kleine Menge, welche dem in den 50 CC. verwendeter Eisenoxydullösung enthaltenen Oxyd entspricht. Der Rest gibt das im entstandenen Eisenoxyd enthaltene Eisen und, wenn man dies mit 0,32167 multiplicirt, die Salpetersäure an. Die genannte Zahl folgt aus der Gleichung 6 Aeq. Fe (168): 1 Aeq. NO_5 (54,04) = das als Oxyd vorhandene Eisen : x.

Man erkennt, dass man am besten ein für alle Mal den bekannten Eisengehalt der zur Titrestellung des Zinnchlorürs dienenden Eisenchloridlösung mit obiger Zahl multiplicirt und das Product als die 10 CC.

*) Sie ist namentlich bequem, wenn man mehrere Bestimmungen ausführen will, handelt es sich dagegen nur um eine oder zwei Bestimmungen, so kann man auch wie in α. Eisendraht im Kohlensäurestrom in Salzsäure lösen.

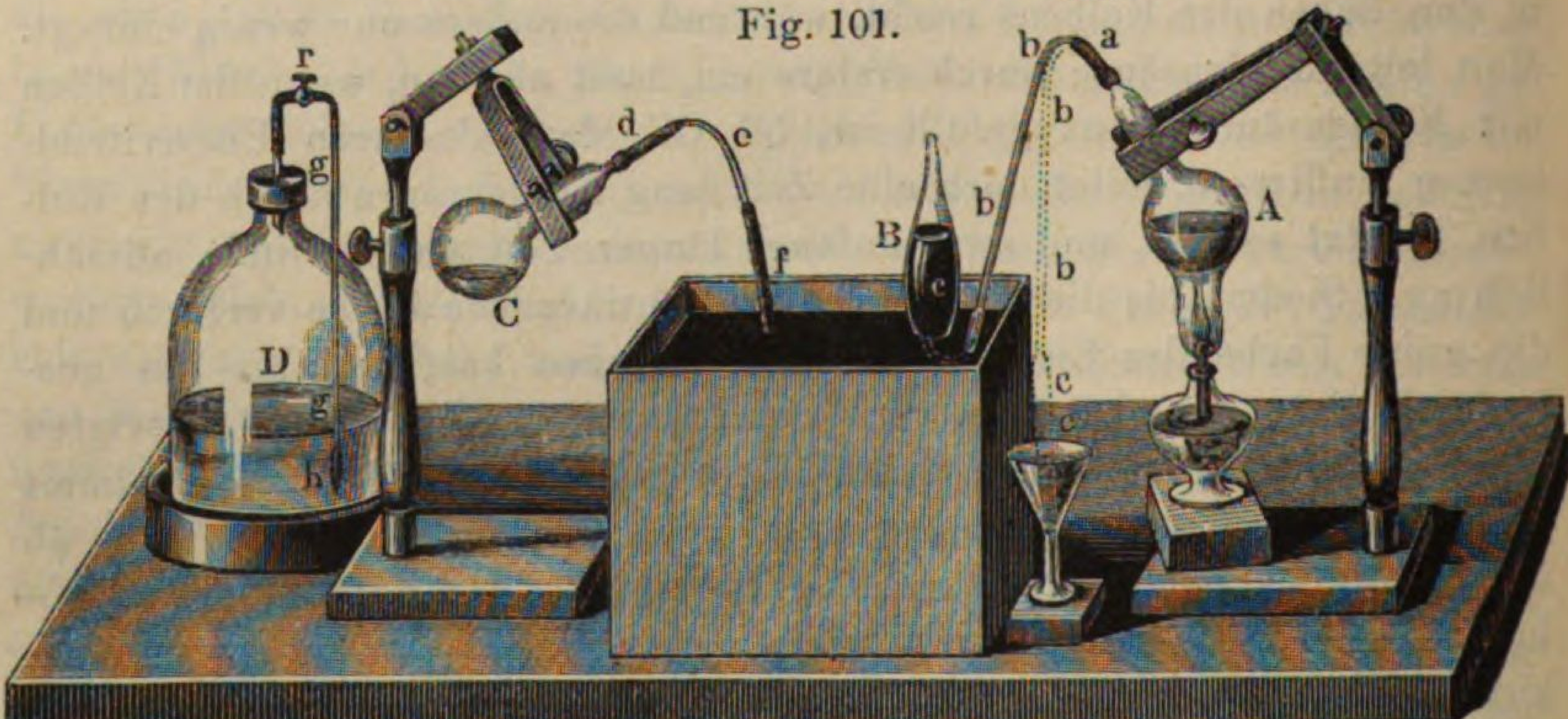
Eisenschloridlösung entsprechende Salpetersäure-Zahl auf der Flasche notirt. — Steht keine Eisenchloridlösung von völlig genau bekanntem Gehalte zu Gebote, so kann man die Zinnchlorürlösung auch in der Weise direct auf Salpetersäure stellen, dass man auf 50 CC. der salzsauren Eisenvitriollösung eine genau abgewogene Menge reines salpetersaures Kali wirken lässt und die hierdurch entstandene Menge Eisenchlorid nach obiger Angabe bestimmt. — Resultate bei correcter Arbeit und wenn alle Bestimmungen unmittelbar hinter einander ausgeführt werden, durchaus befriedigend *).

γ. Nach Schlösing **).

Die folgende Methode, welche von Schlösing namentlich zur Bestimmung der Salpetersäure im Tabak gebraucht worden ist, kann — und dies ist ein sehr wichtiger Umstand — auch bei Anwesenheit organischer Stoffe angewandt werden. Dieselbe ist kein Vorschlag, sondern eine durch vielfältige Versuche bewährte Methode.

Sie erfordert den in Fig. 101 dargestellten Apparat.

Fig. 101.



Man bringt das gelöste salpetersaure Salz in den Ballon *A*, dessen ausgezogener Hals durch eine vulkanisirte Kautschukröhre *a* mit einer engen Glasröhre *b* verbunden wird, *c* ist eine zweite mit *b* verbundene, 15 Cm. lange enge Kautschukröhre. — Man kocht die Lösung des Salzes, welche neutral oder alkalisch sein muss, bis sie nur noch ein geringes Volumen einnimmt, treibt durch die Wasserdämpfe alle Luft aus *A* und den Röhren, taucht zuletzt *c* in ein Glas, welches eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure enthält, entfernt die Lampe, regulirt das Zurücksteigen durch Zusammendrücken des Schlauches *c* mit den Fingern und lässt, wenn die Eisenlösung fast absorbirt ist, noch 3 bis 4 Mal

*) Zeitschr. für analyt. Chem. 1. 38. In Betreff einer Modification des Verfahrens von Holland, welcher die Anwendung eines indifferenten Gases ausschliesst, vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 452. **) Anal. de Chim. 3. sér. Tom. 40. 479, — auch Journ. f. prakt. Chem. 62. 142.

Salzsäure in getrennten Portionen zurücksteigen, um die Röhre, was unerlässlich nothwendig ist, ganz von Eisenchlorür zu befreien. Noch ehe Luft in die Röhre dringen konnte, schliesst man *c* mit einem eisernen Quetschhahn, taucht *c* unter das Quecksilber der Wanne und führt ihr Ende unter die Glocke *B*. — Man setzt jetzt die Lampe wieder unter *A*, um die Reaction vor sich gehen zu lassen, ersetzt unmittelbar darauf den Quetschhahn durch den Druck der Finger und hebt diesen wieder auf, sobald sich ein Druck von innen nach aussen geltend macht. In etwa 8 Minuten ist die Reaction gewöhnlich beendigt; ist dies der Fall, so nimmt man *c* unter *B* weg. — *B* ist eine aus einem Vorstoss gemachte kleine Glocke. Sie muss das drei- bis vierfache Volumen des aufzufangenden Gases fassen; bei stürmischer Gasentwickelung wird es zuweilen nöthig, sie zur besseren Abkühlung der Dämpfe in der Wanne unterzutauchen. Der obere Theil von *B* ist so ausgezogen wie es Fig. 102 darstellt, auf dass ihr Hals später bequem in einen Kautschukschlauch geschoben und auch die Spitze leicht abgebrochen werden kann. Die Glocke wird zuerst mit Wasser gefüllt, um alle Luft zu entfernen, dann mit Quecksilber; zuletzt bringt man mittelst einer gekrümmten Pipette zuvor ausgekochte Kalkmilch hinein. Das in *B* eintretende Stickoxydgas wird durch letztere von jeder Spur sauren Dampfes befreit. Dasselbe soll nun in den Ballon *C* gebracht und daselbst durch Sauerstoffgas in Salpetersäure zurückverwandelt werden. Der Ballon *C* enthält etwas Wasser; er ist durch das Kautschukrohr *d* mit dem Glasrohr *e* verbunden, welches an seinem anderen Ende die dünne, 10 Cm. lange Kautschukröhre *f* trägt.

Fig. 102.



Man erhitzt jetzt das in *C* enthaltene Wasser zum Kochen, bis durch die Wasserdämpfe alle Luft aus dem Ballon und den Röhren ausgetrieben ist, verbindet *f* mit der Spitze der Glocke *B*, welche man mit dem Diamant zuvor ein wenig geritzt hat, und bricht dann das Ende dieser Spitze ab. Anfangs schlägt sich der Dampf in der Glocke nieder, wobei gleichzeitig die kleine Menge in der Spitze haftender Kalkmilch herausgetrieben wird. Nimmt man aber jetzt die Lampe weg, so beginnt bald ein entgegengesetzter Strom, der das Stickoxydgas in den Ballon treibt. Geht dies zu schnell, so drückt man *f* mit den Fingern zusammen. Sobald die Kalkmilch in der Glocke fast bis an den Rand der Röhre *f* tritt, schliesst man *f* mit einem Quetschhahn. Man lässt jetzt, um auch den letzten Rest des Stickoxydgases nach *C* zu bringen, 20 bis 30 CC. reines Wasserstoffgas in die Glocke treten und auch dieses wie zuvor absorbiren. Jetzt schliesst man *f* mit dem Quetschhahn, entfernt sein Ende von der Spitze der Glocke, verbindet es dafür mit der Glasröhre *h* des Sauerstoffbehälters *D*, öffnet dessen Hahn *r*, dann auch den Quetschhahn und

lässt auf diese Weise Sauerstoff nach *C* treten. Sobald der Zweck erreicht, schliesst man *r*, trennt *h* und *f*, wartet eine Viertelstunde und bestimmt alsdann die regenerirte freie Salpetersäure mittelst ganz verdünnter Natronlauge (§. 215).

Das Gelingen der Methode ist wesentlich bedingt durch vollständiges Austreiben der Luft aus *A* und *C*. Die Versuche, welche Schlösing als Belege angeführt hat (und ebenso die in meinem Laboratorium bei Prüfung der Methode erhaltenen Resultate*) sind in hohem Grade befriedigend. Gleich günstige erhielten R. Frühling**) und H. Grouven, sowie E. Schulze***). Bei kleinen Salpetersäuremengen ist es vortheilhaft, das Eisenchlorür stärker vorwalten zu lassen.

Wie leicht einzusehen, kann der oben beschriebene Apparat unter Beibehaltung des Princips in mannigfacher Weise modificirt werden. Schon Schlösing empfiehlt zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure (unter 0,010 Grm.) einen etwas abweichenden Apparat und auch Frühling und Grouven (a. a. O.) brachten an demselben verschiedene, aber nicht sehr wesentliche Modificationen an. — Erheblich abweichend, weil die Quecksilberwanne vermeidend, ist dagegen der von E. Reichardt†) empfohlene Apparat, bei dem das Stickoxyd in einem mit Natronlauge gefüllten Recipienten aufgefangen wird, nachdem alle Luft durch Wasserstoffgas ausgetrieben worden ist. — Da es aber schwer ist, letzteres ganz frei von Sauerstoff zu erhalten, erhält man mit dem Reichardt'schen Apparate leicht zu niedrige Resultate.

Während aber bei allen diesen Modificationen die Grundlage des Verfahrens beibehalten, das Stickoxyd durch Sauerstoff bei Anwesenheit von Wasser in Salpetersäure übergeführt und diese acidimetrisch bestimmt wird, weicht das modificirte Verfahren von F. Schulze, welches von H. Wulfert††) genau beschrieben wurde, auch in Betreff dieser Grundlage ab, indem dabei das entwickelte Stickoxydgas zuerst in einer oben mit Glashahn versehenen, mit Quecksilber gefüllten Glocke aufgefangen, dann in eine Messröhre geleitet und seinem Volum nach bestimmt wird. Ist demselben ein anderes Gas beigemengt, so wird dessen Menge ermittelt, indem man das Stickoxydgas durch Eisenchlorürlösung absorbiren lässt. Bei Wulfert's Versuchen wurden jedoch nie mehr als 0,33 CC. unabsorbirbares Gas erhalten. — Die auf solche Art erhaltenen Resultate waren auch bei sehr kleinen Salpetersäuremengen und bei Anwesenheit von viel organischer Substanz sehr befriedigend.

In Betreff der Einzelnheiten der modificirten Apparate muss ich auf die Originalabhandlungen verweisen.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 39. **) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 9. 14 und 150. ***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 384. †) Daselbst 9. 24. ††) Daselbst 9. 400.

e. *Methoden, welche auf der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruhen.*

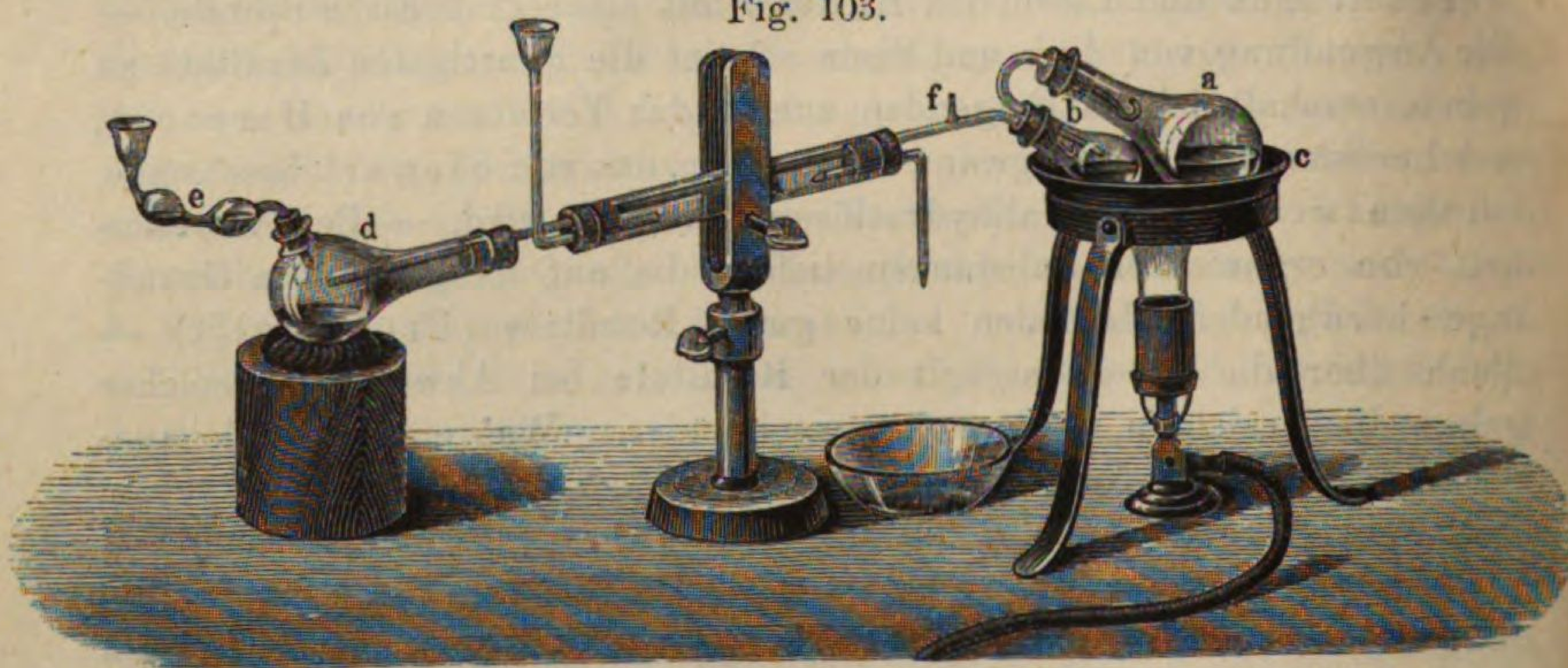
Erhitzt man ein salpetersaures Salz in einer alkalischen Flüssigkeit, in welcher Wasserstoff im status nascens in genügender Menge auftritt, so gelingt es, alle Salpetersäure in Ammoniak überzuführen*), so dass man aus dessen Menge die der Salpetersäure mit Genauigkeit ableiten kann. Auf dieses Princip hat zuerst Fr. Schulze**) eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure gegründet, bald darauf W. Wolf***), Harcourt†) und gleichzeitig Siewert††). Später sind Methode wie Apparat von Bunsen†††) und von Hager§) modificirt worden. Schulze reducirt mit platinirtem Zink, W. Wolf, Harcourt und Siewert mit Zink und Eisenfeile, Bunsen mit einer Zink-Eisen-Spirale. — Die Anwendung von Zink und Eisen scheint die günstigsten Resultate zu geben, weshalb ich im Folgenden zuerst das Verfahren von Harcourt, welcher wässerige Kalilauge anwendet, dann das von Siewert beschreibe, bei dem weingeistige Kalihydratlösung benutzt wird. — Bei Anwesenheit von organischen Substanzen liefern die auf der genannten Grundlage beruhenden Methoden keine guten Resultate (Frühling)§§). — Auch über die Zuverlässigkeit der Resultate bei Abwesenheit solcher gehen die Ansichten noch weit aus einander. Während die Beleganalysen Harcourt's und Siewert's durchweg gute Resultate geben, stellt Wolf (a. a. O.) als Bedingungen des Gelingens der Methode folgende drei Punkte auf: 1) Es ist nothwendig, dass die Verwandlung der Salpetersäure in Ammoniak in kalter Flüssigkeit geschehe (beim Erhitzen erhält man zu wenig Ammoniak, so lange man auch die Wasserstoffentwickelung fortgehen lässt, wahrscheinlich, weil ein Theil des Stickstoffs als solcher entweicht). 2) Um eine reiche und gleichförmige Entwickelung von Wasserstoff zu erzielen, muss man Zink in Verbindung mit Eisen anwenden. 3) Die Concentration der Kali- oder Natronlösung darf nicht höher oder niedriger sein als 1 : 7 oder 1 : 8, d. h. auf 1 Thl. NaO 7 bis 8 Thle. Wasser. — Man wird erkennen, dass diese Angaben zum Theil in directem Widerspruch mit den von Harcourt gegebenen Vorschriften stehen. — Finkener§§§) verwirft endlich die auf dem genannten Principe beruhenden Methoden sämmtlich, weil dabei zwar alle Salpetersäure zersetzt, aber nicht aller Stickstoff in Ammo-

*) In saurer Lösung gelingt die Ueberführung auch, aber nicht vollständig. L. Gmelin, Martin. **) Chem. Centralblatt 1861. 657 u. 833. ***) Chem. Centralbl. 1862. 379, und ferner Journ. f. prakt. Chem. 89, 93, auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 401. †) Journ. of the Chem. Soc. XV. 385, u. Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 14. ††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 125. 293. †††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 414. §) Daselbst. 10. 334. §§) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 8. 473. §§§) H. Rose, Handb. d. analyt. Chem., 6. Aufl. von Finkener, II. 829.

niak übergeführt werde. — Ich habe die Methoden noch nicht eingehend genug studirt, um ein entscheidendes Urtheil abgeben zu können, muss aber sagen, dass in meinem Laboratorium nach Harcourt's wie Siewert's Methode meist gute Resultate erhalten worden sind.

Harcourt bedient sich des in Fig. 103 dargestellten Apparates, dessen Einrichtung ohne Weiteres verständlich ist. Man beginnt damit, das Rohr *e* in verticale Lage zu bringen, indem man es in der Tubulatur um einen Halbkreis dreht, lässt alsdann aus der Bürette eine zur Bindung des Ammoniaks mehr als genügende Menge titrirter Säure nach *d* fliessen, bringt etwas Lackmustinctur hinzu, dreht die Röhre *e* horizontal und lässt auch in ihre Kugeln aus der Bürette etwas titrirte Säure fliessen. Nunmehr nimmt man die Flasche *a* weg, während ihre Röhre sammt Pfropf, sowie die etwas Wasser enthaltende kleine Kochflasche *b*

Fig. 103.

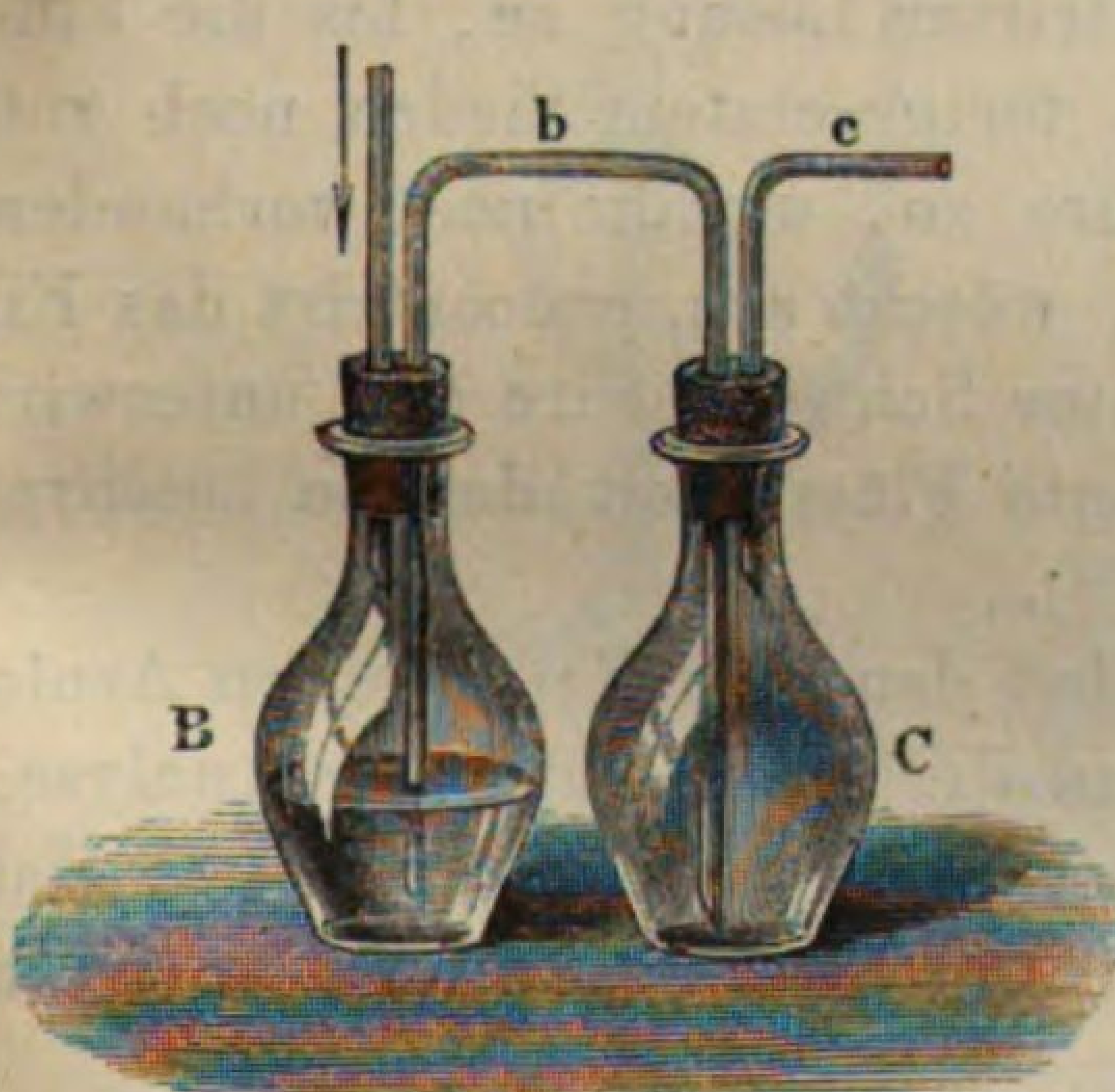


auf dem Sandbade in unveränderter Stellung bleiben, und bringt in *a* ungefähr 50 Grm. fein granulirtes Zink und etwa 25 Grm. Eisenfeile, welche durch Sieben und darauf folgendes Glühen im Wasserstoffstrome gereinigt worden ist, dann fügt man das abgewogene salpetersaure Salz (z. B. 0,5 Salpeter), 20 CC. Wasser und 20 CC. Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht zu. — Jetzt wird der Theil des Sandbades *c*, welcher sich unter *a* befindet, erhitzt, bis der Inhalt von *a* ins Kochen kommt. Wenn die Luft- und Wasserstoffblasen die Flüssigkeit in *e* ruhig passiren, ist ein Ammoniakverlust nicht zu befürchten. Sobald die Destillation begonnen hat, stellt man die Lampe so, dass auch das Wasser in dem Kölbchen *b* gelinde siedet. Die Flüssigkeit wird so in einer Operation zweimal destillirt, und die Spuren Kali, welche aus *a* übergehen, werden in *b* vollständig zurückgehalten. Das Ende der beiden Ausgangsröhren ist zur weiteren Sicherheit ausgezogen und zu einem Haken aufgebogen. Die Destillation erfordert 1 bis 2 Stunden. Dieselbe kann beendigt werden, wenn Wasserstoff, welcher beim Concentrirterwerden der Kalilauge in grösserer Menge entbunden wird, die Kugelröhre *e* 5 bis 10 Minuten lang gleichmässig passirt hat. Sobald die

Flüssigkeit in *e* beim Erkalten des Apparates nach *d* zurückgestiegen ist, nimmt man den Kautschukstopfen von dem kleinen Tubulus *f* weg und lässt einen Strahl Wasser durch das Kühlrohr fliessen, um aus diesem die letzten Spuren Ammon sicher in die Vorlage zu bringen. Man gibt jetzt der Röhre *e* durch Umdrehen verticale Lage, spült sie mit Wasser aus, nimmt sie weg und verschliesst den Tubulus der Vorlage durch einen Pfropf. Nachdem schliesslich die Vorlage abgenommen und der untere Theil des Kühlrohrs äusserlich abgespült worden, schreitet man zum Titriren der noch freien Säure. — Die in *a* zurückbleibenden Metalle brauchen nur mit Wasser, verdünnter Säure und wiederum mit Wasser abgespült zu werden, um für eine zweite Bestimmung anwendbar zu sein. Die einmal gebrauchten Metalle entwickeln zwar weit langsamer Wasserstoff, als blankes Zink und frisch geglühtes Eisen, aber die Ammoniakentwickelung erfolgt so gut mit jenen als mit diesen. Chlormetalle und schwefelsaure Salze sind ohne Einfluss. Bei Anwesenheit von Bleioxyd scheint Zusatz von schwefelsaurem Kali räthlich.

Siewert wendet auf etwa 1 Grm. Salpeter 4 Grm. Eisen- und 8 bis 10 Grm. Zinkfeile an, ferner 16 Grm. festes Kalihydrat und 100 CC. Alkohol von 0,825 specif. Gew. Durch die Anwendung des Alkohols wird die Gefahr des Uebersteigens der siedenden Flüssigkeit beseitigt. Der von ihm benutzte Apparat besteht aus einer 300 bis 350 CC. fassenden Kochflasche mit Entwickelungsrohr, welches zu den in Fig. 104 dargestellten, mit einander verbundenen, die titrirte Säure enthaltenden Kölbchen führt. Letztere fassen je 150 bis 200 CC. Die Verbindungsröhre *b* ist an den beiden Enden schief abgeschliffen, *c* dient während der Operation zum Einführen eines Lackmuspapier-Streifens, nach derselben dazu, um die Flüssigkeiten in *B* und *C* beliebig aus einem Kölbchen in das andere überführen zu können. — Nach Zusammenfügung des Apparates kann man die Gasentwickelung sich erst in der Kälte vollenden lassen, oder dieselbe gleich von Anfang durch eine kleine Flamme verstärken. Nach Verlauf einer halben Stunde beginnt das gebildete Ammoniak in dem Maasse überzugehen, als der Alkohol abdestillirt. Sobald der letztere völlig aus dem Entwickelungskolben entfernt ist, erhitzt man — um die letzten Spuren Ammoniak auszutreiben — sehr vorsichtig, bis sich Wasserdämpfe im Entwickelungsrohre zeigen, oder man giesst schnell noch ein- oder zweimal 10 bis 15 CC. Alkohol in den Entwickelungskolben nach und destillirt dieselben wieder ab. —

Fig. 104.



f. *Methode, bei welcher die Salpetersäure aus dem Wasserstoffdeficit bestimmt wird*, nach Fr. Schulze*).

Löst man Aluminium in Kalilauge, so bildet sich Thonerde-Kali unter Wasserstoffentwickelung. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs entspricht der Menge des gelösten Aluminiums. Bringt man zu der Wasserstoff entwickelnden Mischung ein salpetersaures Salz, so erhält man weniger Wasserstoff, als man bei Abwesenheit des Nitrates erhalten haben würde, denn ein Theil des nascirenden Wasserstoffs dient dazu, die Salpetersäure in Ammoniak überzuführen ($NO_5 + 8H = NH_3 + 5HO$), und dieses Wasserstoffdeficit ist selbstredend proportional der in Ammoniak übergeführten Menge der Salpetersäure. Da nun letztere Umsetzung nach Fr. Schulze dann eine totale ist, wenn man den Process langsam verlaufen lässt (Finkener am oben S. 525, Anmerk. §§§. angeführten Orte widerspricht dem), und da eine kleine Menge Salpetersäure Veranlassung zu einem relativ grossen Deficit im Wasserstoffvolumen gibt, so kann man diese Grundlage zu einer genauen Bestimmung der Salpetersäure benutzen und zwar auch dann, wenn nur kleine Mengen derselben vorhanden sind. — Die Ansicht, dass man die Methode, welche bei Abwesenheit organischer Substanzen genaue Resultate liefert, auch bei Anwesenheit organischer Substanzen benutzen könne, ist durch E. Schulze**) widerlegt worden. Bei Anwesenheit solcher ist daher folgende vorausgehende Behandlung des Untersuchungsobjectes erforderlich. Man erhitzt mit verdünnter Kalilauge, bis alles Ammoniak ausgetrieben, fügt reines übermangansaures Kali in concentrirter Lösung zu, bis die Flüssigkeit auch nach 10 Minuten hindurch fortgesetztem Sieden noch roth erscheint, fügt dann etwas Ameisensäure zu, um die noch vorhandene Uebermangansäure zu zersetzen, filtrirt, wäscht aus, concentrirt das Filtrat, neutralisirt es genau mit verdünnter Schwefelsäure und unterwirft die so erhaltene, nöthigenfalls eingeengte Flüssigkeit der zu beschreibenden Behandlung (Franz Schulze***).

Ich beschreibe im Folgenden zunächst den dem Knop'schen Azotometer†) nachgebildeten Apparat††), dann die Ausführung der Analyse.

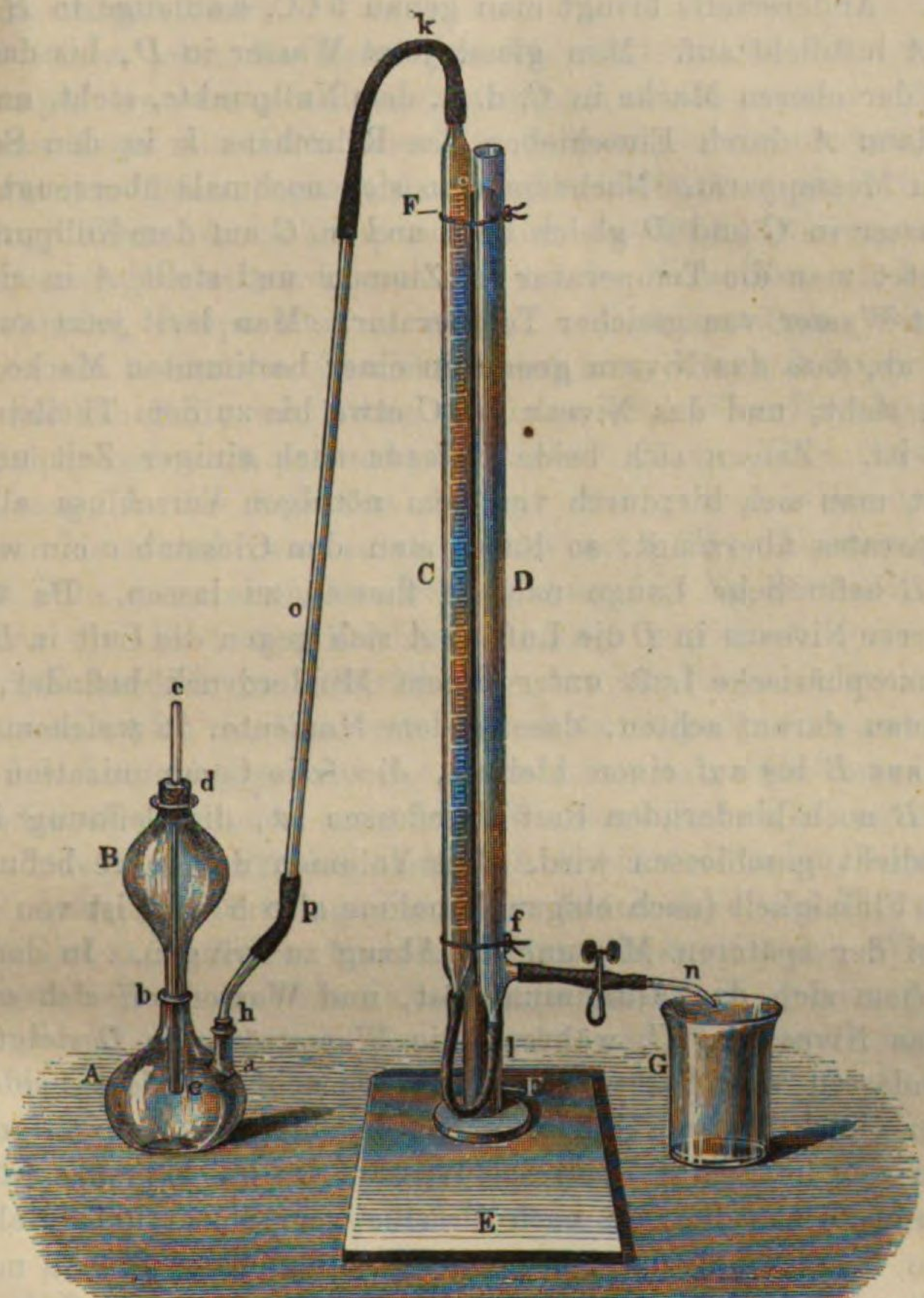
Das Stehkölbchen A (Fig. 105) fasst etwa 50 CC.; in seinen Hals ist das oben kugelig erweiterte Rohr B luftdicht eingeschliffen; der ein-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 300. **) Daselbst 6. 379. ***) Zeitschr. f. Chem. N. F. 4. 296. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 390.

†) Chem. Centralbl. 1860. 244. — Der ursprüngliche Knop'sche Apparat unterscheidet sich von der oben abgebildeten Modification eigentlich nur darin, dass das Rohr D den seitlichen Tubulus unten nicht hat. Das Entfernen von Wasser aus D wird durch Einsaugen desselben in eine Flasche bewerkstelligt. Die Modification von Rautenberg besteht darin, dass man die Röhren C und D in einen mit Wasser gefüllten Cylinder stellt, um die Temperatur des Gases beim Messen besser reguliren und bestimmen zu können. ††) Statt desselben kann auch der Rumpf'sche (Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 399) dienen.

geschliffene Glasstab *c* schliesst die untere Oeffnung der Glasröhre vollkommen dicht; er geht durch den Kork *d* hindurch und ist so lang, dass, wenn man den gelüfteten Kork bis an das Ende des Stabes *c* emporschiebt, mittelst einer Pipette Flüssigkeit in *B* eingeführt werden kann. Zum Messen des Gases dient die in $^1/_{10}$ CC. eingetheilte Röhre *C*, welche durch den Kautschukschlauch *l* mit dem nicht eingetheilten gleichweiten

Fig. 105.



Rohre *D* in Verbindung steht. An dem Tubulus *f* des letzteren ist die aus der Zeichnung ersichtliche Vorrichtung zum Ablassen von Wasser angebracht. Die obere Mündung von *C* steht durch den Kautschukschlauch *k* mit einem kleinkalibrigen Glasrohr und dieses durch ein kurzes Kautschukrohr mit dem Glasrohr *h* in Verbindung, welches durch einen Kork in den Tubulus *a* eingepasst ist.

Zur Ausführung einer Versuchsreihe gebraucht man eine grössere

Partie Aluminiumfeile, aus welcher man mittelst eines Magneten etwaige Stahltheilchen entfernt hat. Man beginnt damit, die Gewichtsmenge Wasserstoff festzustellen, welche eine gewogene Quantität dieses Aluminiumpulvers beim Auflösen in Kalilauge liefert. Es ist dieser Vorversuch unerlässlich, weil jede Aluminiumsorte sich in dieser Hinsicht anders verhält. Man bringt, um ihn auszuführen, in *A* eine genau gewogene Menge des Aluminiumpulvers, etwa 0,075 Grm., und giesst dazu etwas Wasser. Andererseits bringt man genau 5 CC. Kalilauge in *B* und setzt *B* auf *A* luftdicht auf. Man giesst jetzt Wasser in *D*, bis dasselbe genau an der oberen Marke in *C*, d. h. dem Nullpunkte, steht, und verbindet alsdann *A* durch Einschieben des Röhrchens *h* in den Schlauch *p* mit dem Messapparat. Nachdem man sich nochmals überzeugt hat, dass das Wasser in *C* und *D* gleich hoch und in *C* auf dem Nullpunkte steht, beobachtet man die Temperatur im Zimmer und stellt *A* in ein Becherglas mit Wasser von gleicher Temperatur. Man lässt jetzt aus *n* soviel Wasser ab, dass das Niveau genau an einer bestimmten Marke, etwa bei 30 CC., steht, und das Niveau in *C* etwa bis zu dem Theilstrich 1 gesunken ist. Zeigen sich beide Niveaus nach einiger Zeit ungeändert, und hat man sich hierdurch von dem nöthigen Verschluss aller Theile des Apparates überzeugt, so lüftet man den Glasstab *c* ein wenig, um die in *B* befindliche Lauge nach *A* fliessen zu lassen. Da wegen des niedrigeren Niveaus in *D* die Luft in *A* sich gegen die Luft in *B* oder die freie atmosphärische Luft unter einem Minderdruck befindet, so muss man genau darauf achten, dass in dem Momente, in welchem die Flüssigkeit aus *B* bis auf einen kleinen, die freie Communication zwischen *A* und *B* noch hindernden Rest abgeflossen ist, die Oeffnung bei *e* wieder luftdicht geschlossen wird. Das Volumen der in *B* befindlich gewesenen Flüssigkeit (nach obiger Annahme also 5 CC.) ist von dem Gase in *C* bei der späteren Messung in Abzug zu bringen. In dem Maasse, in welchem sich das Aluminium löst, und Wasserstoff sich entwickelt, sinkt das Niveau in *C*, während die Wassersäule in *D* steigt und ein Ablaufenlassen von Wasser aus *n* nöthig macht, so dass beide Niveaus ungefähr gleich bleiben. Hat die Gasentwickelung in *A* ganz aufgehört, und hat man sich überzeugt, dass das Wasser, in welchem das Kölbchen *A* steht, und ebenso die Luft noch dieselbe Temperatur haben, als am Anfang, so bringt man das Wasser in *D* auf gleiches Niveau mit dem in *C*, damit wie vor Beginn des Versuchs die Spannung der Gase in *A* und *C* genau dem Drucke der freien Luft entspreche, und liest den Stand des Niveaus in *C* ab. Die so beobachtete Zahl minus der Anzahl CC. Flüssigkeit, welche aus *B* in *A* abgeflossen war, drückt die durch das aufgelöste Aluminium entwickelte Anzahl CC. Wasserstoffgas unter der obwaltenden Luftdruck-, Temperatur- und Wasserdampftensions-Einwirkung aus. — Man reducirt das abgemessene Volum auf trockenen Zustand, 0^0 und 760^{mm} (§. 198), bringt für 1000 CC. des so reducirten Volumens 0,08961 Grm. in Rechnung und erfährt, indem man mit dem so gefunde-

nen Gewicht des Wasserstoffs in das des angewandten Aluminiums dividirt, die Aequivalenz des fraglichen Aluminiumpulvers. Schulze fand diese z. B. für eine Sorte gleich 10,5042, d. h. 10,5042 Grm. Aluminium entwickelten 1 Grm. Wasserstoff (von vollkommen reinem Aluminium entwickeln 9,16 Grm. 1 Grm. Wasserstoff); da nun 8 Aeq. Wasserstoff = 8 einem Aequivalent Salpetersäure = 54,04 entsprechen, so entsprechen auch 8 . 10,5042 = 84,0336 Grm. des fraglichen Aluminiums 54,04 Grm. Salpetersäure.

Wir setzen jetzt die Kenntniss der Aequivalenz des vorräthigen Aluminiumpulvers voraus und denken uns, es sollten an einem bestimmten anderen Tage mit Hülfe desselben Salpetersäurebestimmungen ausgeführt werden. Man beginnt damit, für diesen Tag (d. h. für die an diesem Tage herrschenden Temperatur- und Druckverhältnisse, von denen Constanz vorausgesetzt wird, weshalb zu den Versuchen ein Raum von gleichbleibender Temperatur zu wählen ist) zu ermitteln, wieviel CC. Wasserstoff ein bestimmtes Gewicht Aluminium, etwa 0,050 Grm., liefert. Nehmen wir den Fall, wir hätten gefunden 58,4 CC. Man bringt jetzt die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit, deren Volum etwa 20 CC. betragen mag, in das Kölbchen *A*, fügt eine gewogene Menge Aluminiumpulver hinzu und zwar so viel, dass auf 1 Thl. Salpetersäure mindestens 2 Thle. Aluminium kommen, richtet den Apparat her wie oben angegeben, und lässt nun Kalilauge anfangs nur tropfenweise nach *A* fliessen. Soll nämlich die Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak eine totale sein, also das Wasserstoffdeficit der Salpetersäure entsprechen, so muss der Auflösungsprocess des Aluminiums so geleitet werden, dass man mindestens 1 Stunde lang eine Wasserstoffentwickelung kaum bemerkt, und der ganze Process erst nach 3 bis 4 Stunden beendigt ist. Nachdem man sich überzeugt hat, dass Barometer- und Thermometerstand mit den anfänglichen übereinstimmen, liest man ab. Wir denken uns — einen Versuch Schulze's ins Auge fassend — es seien 0,15 Grm. des oben besprochenen Aluminiumpulvers und eine bestimmte Menge Salpeter verwendet, und 95,6 CC. Wasserstoff erhalten worden. Wie gross war die Menge der Salpetersäure? 0,15 Grm. Aluminium würden 3 . 58,4 = 175,2 CC. entwickelt haben; wir erhielten aber nur 95,6 CC., das Wasserstoffdeficit ist somit 79,6 CC. und entspricht nach dem Ansatze

$$58,4 : 0,050 = 79,6 : x$$

0,06815 Aluminium, und folglich nach dem weiteren Ansatze

$$84,0336 : 54,04 = 0,06815 : x$$

0,04383 Salpetersäure. (In der von Schulze zugesetzten Menge Salpeter, 0,083 Grm., waren enthalten gewesen 0,0443.)

g. *Methoden, bei welchen der Stickstoff der Salpetersäure gasförmig abgeschieden und gemessen oder gewogen wird.*

Sie sind namentlich bei solchen salpetersauren Salzen anwendbar, welche beim Glühen in Oxyd oder Metall und Sauerstoffverbindungen

des Stickstoffs zerfallen, und kommen auf die Methoden heraus, nach welchen man den Stickstoff organischer Körper als solchen abscheidet und misst, §. 185. Marignac analysirte so die Verbindungen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul, — Bromeis nach einer von Bunsen angegebenen Methode das salpetrigsaure etc. Bleioxyd *). Sie sind namentlich dann kaum zu entbehren, wenn der Wassergehalt salpetersaurer Salze direct bestimmt werden soll.

Soll der beim Glühen eines Nitrates mit fein zertheiltem metallischem Kupfer ausgeschiedene Stickstoff dem Gewichte nach bestimmt werden, so kann man die Methode wählen, welche Gibbs **) zu diesem Zwecke empfohlen hat.

h. Die Methoden, welche zur Bestimmung der kleinen in Brunnenwasser etc. vorkommenden Salpetersäuremengen in Vorschlag und Anwendung gekommen sind, sollen im speciellen Theile bei „Analyse der natürlichen Gewässer" besprochen werden.

§. 150.

2. Chlorsäure.

I. Bestimmung.

Freie Chlorsäure, sofern man solche in von anderen Chlorverbindungen freier wässeriger Lösung hat, lässt sich bestimmen, indem man sie nach einer der in §. 150. II. unter c. und d. angegebenen Methoden in Chlorwasserstoffsäure verwandelt und diese nach §. 141 bestimmt, — oder indem man sie mit Natronlauge sättigt, die Flüssigkeit verdampft und mit dem Rückstande nach II. a. oder b. verfährt.

II. Trennung der Chlorsäure von den Basen und Bestimmung der gebundenen Chlorsäure.

a. Nach Bunsen ***). Wirkt erwärmte Chlorwasserstoffsäure auf chlorsaure Salze ein, so findet eine Reduction der letzteren statt. Es können dabei, da keine Sauerstoffabscheidung eintritt, folgende Zersetzungen stattfinden:

$$\begin{array}{l} ClO_5 \\ HCl \end{array} \left\{ \begin{array}{l} ClO \\ ClO_3 \\ HO \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} ClO_5 \\ 2HCl \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 3ClO \\ 2HO \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} ClO_5 \\ 3HCl \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 2ClO \\ 2Cl \\ 3HO \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} ClO_5 \\ 4HCl \end{array} \left\{ \begin{array}{l} ClO \\ 4Cl \\ 4HO \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} ClO_5 \\ 5HCl \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 6Cl \\ 5HO \end{array} \right.$$

Welche von diesen Zersetzungsproducten, ob nur einzelne oder alle, wirklich auftreten, lässt sich nicht voraussehen. Welche von ihnen aber

*) Annal d. Chem. u. Pharm. 72. 40. **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 393.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 282.

auch neben einander gebildet werden mögen, — immer stimmen sie darin mit einander überein, dass sie, mit Jodkaliumlösung in Berührung, auf 1 Aeq. Chlorsäure im chlorsauren Salze 6 Aeq. Jod in Freiheit setzen. 761,1 in Freiheit gesetztes Jod entsprechen somit 75,46 Chlorsäure. — Die Ausführung des Versuchs geschieht so, wie dies in §. 142, 1. beschrieben wurde. Der von Bunsen beigeführte Beleg gab ein gutes Resultat. Nach Finkener *) aber erhält man auf diese Weise zu wenig abgeschiedenes Jod, und er räth daher zur Gewinnung eines richtigen Resultates 33 CC. Salzsäure, 66 CC. Wasser, 10 Grm. Jodkalium und 1 CC. wässerige schweflige Säure im Kohlensäurestrom 5 Minuten lang zu kochen, im Kohlensäurestrom erkalten zu lassen und dann diese Lösung auf das in einer Stöpselflasche befindliche chlorsaure Salz wirken zu lassen. Die Stöpselflasche ist zuvor mit Kohlensäure zu füllen und wird mit der Säure fast ganz gefüllt. Man erhitzt sie dann fest verschlossen 15 Minuten lang im Wasserbade, lässt vollständig erkalten, schüttelt, verdünnt und bestimmt das ausgeschiedene Jod.

b. Man erhitzt das abgewogene chlorsaure Salz mit einer überschüssigen Lösung von Eisenvitriol in Salzsäure und bestimmt das erzeugte Eisenchlorid. Das Verfahren wird nach den §. 149. II. d. β. (Seite 520) gegebenen Regeln ausgeführt. 12 Aeq. Eisen, welche aus dem Zustande des Chlorürs in den des Chlorids übergeführt worden sind, entsprechen 1 Aeq. Chlorsäure.

c. Die Ueberführung der Chlorsäure (wie überhaupt aller Sauerstoffverbindungen des Chlors, mit Ausnahme der Ueberchlorsäure) lässt sich nach H. Toussaint **) auch sehr gut in verdünnter wässeriger Lösung durch salpetrige Säure oder ein salpetrigsaures Salz, am besten neutrales salpetrigsaures Bleioxyd, bewirken. Man versetzt die verdünnte wässerige Lösung des chlorsauren Salzes mit einem kleinen Ueberschusse der Lösung des salpetrigsauren Bleioxyds ***), säuert mit Salpetersäure an, erwärmt und führt die erzeugte Chlorwasserstoffsäure nach §. 141. I. a. in Chlorsilber über.

Will man auf das genannte Princip eine maassanalytische Bestimmung der Chlorsäure gründen, so versetzt man zunächst eine stark verdünnte Lösung von chlorsaurem Kali von bekanntem Gehalte in einer Stöpselflasche mit salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschuss, säuert mit Salpetersäure stark an, erhitzt im Wasserbade und fügt dann unter häufigem, das Absetzen

*) H. Rose, Handb. der analyt. Chem., 6. Aufl. von Finkener II. 612.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 137. 114. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 210.

***) Zur Bereitung derselben stellt man zunächst durch sehr anhaltendes Kochen von 1 Thl. salpetersaurem Bleioxyd, $1\frac{1}{2}$ Thln. Blei und 50 Thln. Wasser viertel salpetrigsaures Bleioxyd (4 Pb O, N O_3, H O) dar, welches sich aus der erst gelb gewesenen, endlich entfärbten Flüssigkeit bei raschem Erkalten als weisses Pulver ausscheidet, suspendirt dasselbe in Wasser und leitet Kohlensäure bis zu völliger Zersetzung des basischen Salzes ein. Die abfiltrirte Lösung lässt sich in ganz angefüllten Flaschen lange aufbewahren.

des Chlorsilbers begünstigendem Umschütteln die Lösung des salpetrigsauren Bleioxyds zu, bis ein neuer Tropfen keine Abscheidung von Chlorsilber mehr bewirkt. Lässt man alsdann die so in Betreff ihres Wirkungswerthes frisch geprüfte Lösung des salpetrigsauren Bleioxyds auf eine Lösung von Chlorsäure von unbekanntem Gehalte wirken, so ergibt sich der Gehalt derselben durch einfache Rechnung. Die Beleganalysen des Verfassers wie im hiesigen Laboratorium angestellte Untersuchungen gaben gute Resultate.

d. Auch durch Eisenoxydulhydrat lässt sich die Reduction der Chlorsäure einfach bewirken. Man versetzt die Lösung des chlorsauren Alkalis mit einer hinreichenden Menge reinen Eisenvitriols, übersättigt stark mit chlorfreier Kalilauge, kocht längere Zeit, filtrirt das entstandene Eisenoxyduloxydhydrat ab, wäscht aus, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und fällt das Chlor mit Silberlösung (§. 141. I. a.) C. Stelling*). Nach meinen Erfahrungen empfiehlt es sich, das Filtrat auf 250 CC. zu bringen und zunächst einen Theil zu prüfen, ob nach Zusatz von Schwefelsäure bis zu saurer Reaction, dann von ganz wenig Indigolösung und endlich von etwas schwefliger Säure keine Entfärbung des Indigos mehr erfolgt. Erst wenn man sich so von der vollständigen Ueberführung des chlorsauren Salzes in Chlormetall überzeugt hat, kann man aus dem aus einem abgemessenen Antheil der auf 250 CC. gebrachten Lösung erhaltenen Chlorsilber die Chlorsäure mit Beruhigung berechnen.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 32.

Fünfter Abschnitt.

Die Trennung der Körper.

§. 151.

Wir haben im vierten Abschnitte die Methoden betrachtet, nach welchen Basen und Säuren bestimmt werden, wenn nur eine Base oder eine Säure in einer Verbindung enthalten ist. Dieser Abschnitt war die Vorbereitung zu dem gegenwärtigen, in welchem wir von der Trennung der Körper handeln, d. h. von der Gewichtsbestimmung der Basen und Säuren in Verbindungen, in welchen mehrere oder viele Basen oder Säuren neben einander enthalten sind.

Der genannte Zweck kann auf dreierlei Weise erreicht werden, nämlich a. durch directe Analyse, — b. durch indirecte Analyse, — c. durch Differenzbestimmung. — Unter directer Analyse versteht man eine solche, bei welcher die Basen oder Säuren wirklich von einander geschieden werden. So trennen wir Kali und Natron durch Platinchlorid, — Kupfer und Zinn durch Salpetersäure, — Arsen und Eisen durch Schwefelwasserstoff, — Jod und Chlor durch salpetersaures Palladiumoxydul, — Salpetersäure und Schwefelsäure durch Baryt, — Kohle und Salpeter durch Wasser etc. etc. In allen diesen Fällen bringt man demnach einen der Körper in unlöslichen Zustand unter Umständen, bei denen der andere in Lösung kommt, oder umgekehrt; — zuweilen lässt sich auch ein Körper verflüchtigen, während der andere zurückbleibt, oder auf sonstige Art eine wirkliche Trennung herbeiführen. Diese Art der Analyse ist die am häufigsten angewandte. Sie verdient bei freigestellter Wahl meist den Vorzug.

Indirect hingegen nennt man eine Analyse dann, wenn bei derselben keine wirkliche Scheidung erzielt wird, sondern wenn anderweitige Umstände herbeigeführt werden, aus denen man die Quantität der

neben einander befindlichen Basen oder Säuren berechnen kann. — So lässt sich die Quantität des Kalis und Natrons in einer beide Basen enthaltenden Verbindung bestimmen, wenn man sie in Chlormetalle verwandelt, diese wägt und den Chlorgehalt darin bestimmt (§. 152. 3.). — Differenzbestimmung endlich findet Statt, wenn man zwei Körper zusammen wägt, dann den einen in geeigneter Weise bestimmt, dessen Gewicht von dem Gewicht der Summe abzieht und so das Gewicht des andern Körpers findet. — So lässt sich Thonerde neben Eisenoxyd bestimmen, indem man beide wägt, dann das Eisen maassanalytisch bestimmt und die Thonerde aus der Differenz berechnet etc. — Die indirecte Analyse und die Bestimmung aus der Differenz lassen sich in überaus vielen Fällen anwenden; mit wahrem Vortheil werden sie übrigens in der Regel nur da gebraucht, wo es an guten eigentlichen Scheidungsmethoden fehlt. Die speciellen Fälle, in denen sie directer Analyse vorzuziehen sind, lassen sich unmöglich alle vorhersehen; ich habe daher im Folgenden nur diejenigen bezeichnet, welche häufiger vorkommen. — Was die bei indirecten Analysen anzustellenden Berechnungen betrifft, so habe ich dieselben im Allgemeinen in der zweiten Unterabtheilung „Berechnung der Analysen" angegeben; wo es übrigens zweckmässiger erschien, ist gleich bei der Methode das Nöthige angeführt.

Ich hatte bei der Bearbeitung des folgenden Abschnittes zwei Zwecke vor Augen; erstens sollte derselbe ein sicherer Führer bei praktischen Arbeiten sein, zweitens sollte er eine möglichst übersichtliche Belehrung, einen möglichst klaren Blick in das ganze Gebiet verschaffen. — In Folge dessen habe ich die uns bekannte Gruppeneintheilung beibehalten und nach systematischer Weise, so weit es durchführbar war, erst die Trennung aller in eine Gruppe gehörenden Körper von denen der anderen (vorhergehenden), sodann die Trennung einzelner Körper von allen oder von einzelnen der früheren Gruppen, und endlich die Trennung der in eine Gruppe gehörenden Körper von einander behandelt; denn so glaubte ich meine Absicht am sichersten zu erreichen. — Es versteht sich von selbst, dass die Methoden, welche zur Scheidung aller Körper einer Gruppe von denen einer anderen angeführt sind, auch zur Scheidung eines in die Gruppe gehörenden Körpers von einem oder mehreren der anderen Gruppe anwendbar sind. Auch soll durch Anführung specieller Methoden keineswegs gesagt sein, dass diese immer den allgemeineren vorzuziehen sind. Die Entscheidung, welche die bessere sei, muss in der Regel bei jedem speciellen Falle dem Einzelnen überlassen bleiben, indem sie von mannigfachen Umständen abhängt. — In Bezug auf die allgemeinen Scheidungsmethoden der Körper einer Gruppe von denen einer anderen bemerke ich, dass die angeführten mir vor anderen zweckmässig erschienen sind. Ich möchte aber der Meinung vorbeugen, als ob andere passend und rationell angeordnete nicht ebenfalls, in speciellen Fällen vielleicht noch besser, zum Ziele führen könnten. Dem Scharfsinn des Analytikers bleibt hier ein weites Feld eingeräumt.

Bei den Basen, wie auch bei den Säuren, liegt im Allgemeinen die Annahme zu Grunde, dass man sie im freien Zustande oder in Form eines in Wasser löslichen Salzes habe. Wo von dieser Annahme abgewichen werden musste, ist jedesmal speciell darauf aufmerksam gemacht.

Von der Masse von Methoden, welche zu allgemeinen oder speciellen Scheidungen empfohlen worden sind, habe ich — soweit dies thunlich war — die ausgewählt, welche durch die Erfahrung bestätigt und durch genaue Resultate ausgezeichnet sind. — Fanden sich zwei, welche in Bezug auf die beiden genannten Punkte sich gleich stehen, so führte ich entweder beide an, oder ich gab der einfacheren den Vorzug. — Methoden, die in Vorschlag gekommen sind, aber später begründete Widerlegung erfahren oder sich bei eigenen Versuchen als unhaltbar bewiesen haben, wurden geradezu weggelassen. — Soweit es möglich war, habe ich mich bemüht, die Fälle genau zu charakterisiren, in denen von mehreren Methoden die eine oder die andere vorzugsweise anwendbar ist. —

Wo die Genauigkeit der Scheidung sich bereits aus dem im vierten Abschnitte Gesagten ergibt, sind nähere desfallsige Angaben weggelassen.— Wo Paragraphe früherer Abschnitte besondere Berücksichtigung verdienen, sind dieselben in Parenthese beigefügt.

Da bei der gegenwärtigen Ausbreitung der Chemie fast jeden Tag neue Scheidungsmethoden aller Art angewandt oder vorgeschlagen und bald mit Recht bald mit Unrecht älteren Methoden vorgezogen werden, so erscheint die jetzige Zeit auch in dieser Hinsicht, wie in so mancher anderen, als eine Uebergangsperiode, in der das Neue mit dem Alten, mehr als sonst, kämpft und ringt. Ich führe dies hier an, einmal um die Unmöglichkeit darzuthun, der Angabe dieser Methoden immer schon ein Urtheil über ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit beifügen zu können, sodann um darauf aufmerksam zu machen, wie wichtig es gerade in solchen Perioden ist, den Ueberblick nicht zu verlieren. Um letzteren zu erleichtern, habe ich im folgenden Abschnitte die Trennungsmethoden meistens nach ihren wissenschaftlichen Grundlagen geordnet, in der festen Ueberzeugung, dass hierdurch das Studium der Trennungsmethoden wesentlich erleichtert und manche Anregung gegeben werden wird, bereits bekannte Principien auch auf andere Körper anzuwenden oder neue Grundlagen zu erforschen, wo aus den alten nur mangelhafte Methoden hervorgegangen sind. — Um nun durch diese Darstellungsweise den praktischen Gesichtspunkt nicht zu beeinträchtigen, welcher verlangt, dass man leicht und schnell sämmtliche Methoden zu finden vermag, die sich zur Trennung zweier Körper darbieten, habe ich den einzelnen Paragraphen, wo es mir nöthig schien, Uebersichten vorausgeschickt, welche diesem Bedürfnisse, wie ich glaube, vollkommen entsprechen werden, — und um ein möglichst rasches Nachschlagen zu ermöglichen, habe ich in diesem Abschnitte, sowie ich es auch in den neueren Auflagen meiner Anleitung zur qualitativen Analyse gethan habe, Randzahlen eingeführt. Auf diese beziehen sich die in den Uebersichten angeführten Zahlen,

auch die im Texte vorkommenden eingeklammerten, bei denen ein Paragraphzeichen nicht steht.

Ich schliesse diese Einleitung mit dem wichtigen Satze, dass man **eine Trennung niemals als gelungen betrachten darf, bevor man sich überzeugt hat, dass die gewogenen Substanzen rein und namentlich frei von denen sind, von welchen sie getrennt werden sollten.**

I. Die Scheidung der Basen von einander.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon, (Lithion)*).

§. 152.

Uebersicht:	Kali von Natron 1. 2. 6. —	von Ammon 4. 5.
	Natron von Kali 1. 2. 6. —	von Ammon 3. 4. 5.
	Ammon von Kali 4. 5. —	von Natron 3. 4. 5.
	(Lithion von den anderen Alkalien 7. 8. 9.).	

1. *Methoden, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Platinchlorid-Chloralkalimetalle in Weingeist beruhen.*

a. Kali von Natron.

Will man diese Methode so genau als möglich ausführen, so ist unerlässliche Bedingung, dass man die beiden Alkalien als Chlormetalle habe. — Sind sie nicht in diesem Zustande, so müssen sie demzufolge erst in denselben übergeführt werden. — In den meisten Fällen reicht ein blosses Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure hin, diesen Zweck zu erreichen. Bei salpetersauren Salzen muss das Abdampfen mit Salzsäure 4 bis 6 Mal wiederholt werden, bis das Gewicht der gelinde geglühten Salzmasse nicht mehr abnimmt; bei Gegenwart von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Borsäure führt Abdampfen mit Salzsäure gar nicht zum Ziele. Die Methoden, welche dazu dienen, die Alkalien von den

*) In Betreff der Trennung des Cäsiumoxyds und Rubidiumoxyds von den anderen Alkalien verweise ich auf „Analyse der Mineralwasser" im speciellen Theile.

beiden letzten Säuren zu trennen und in Chlormetalle überzuführen, siehe §§. 135 und 136. — Wie man bei Gegenwart von Schwefelsäure verfährt, soll — weil dieser Fall oft vorkommt — unten (2) besprochen werden.

Man bestimmt die Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums*) (§§. 97. 98), löst in möglichst wenig Wasser auf und setzt zu der in einer Porzellanschale befindlichen Flüssigkeit eine wässerige, möglichst neutrale, concentrirte Lösung von reinem Platinchlorid im Ueberschusse, d. h. in einer Menge, welche mehr als genügt, um alles Chlorkalium in Kaliumplatinchlorid und alles Chlornatrium in Natriumplatinchlorid überzuführen. Am besten bedient man sich einer Platinchloridlösung von bekanntem Gehalt und setzt von derselben eine annähernd berechnete Menge zu. Man verdampft jetzt in einem Wasserbade, dessen Wasser man nicht ganz zum Kochen erhitzt, bis fast zur Trockne (das Natrium-Platinchlorid darf sein Krystallwasser nicht verlieren), übergiesst den Rückstand mit Weingeist von 76 bis 80 Volumprocent, bedeckt die Schale mit einer Glasplatte, lässt einige Stunden stehen und rührt von Zeit zu Zeit mit einem kleinen Glasstabe um. Erscheint die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht tief gelb, so ist dies ein sicheres Zeichen, dass die Menge des zugesetzten Platinchlorids zu gering war. — Man giesst nach dem Absitzen die klare Flüssigkeit durch das betreffende gewogene Filter (am besten Asbestfilter §. 97. 4. α.) ab und betrachtet nun den Niederschlag aufs Genaueste, nöthigenfalls mit der Lupe oder unter dem Mikroskope. Erscheint er als ein schweres, gelbes Pulver (bei genügender Vergrösserung als kleine octaëdrische Krystalle), so ist er reines Kaliumplatinchlorid **). Man bringt dasselbe alsdann, am besten mit Hülfe der davon abfiltrirten Flüssigkeit, aufs Filter, wäscht es mit Weingeist von 76 bis 80 Vol.-Proc. und behandelt überhaupt nach §. 97. 4. α. (Anstatt der Wägung des Kaliumplatinchlorids oder des daraus erhaltenen Platins kann die Bestimmung des Kaliums auch in der Art ausgeführt werden, dass man nach dem schwachen Glühen des Kaliumplatinchlorids im Wasserstoffstrome das Chlorkalium mit Wasser auszieht und seine Menge durch directe Wägung oder durch maassanalytische Bestimmung des Chlorgehaltes (§. 141. I. b. α.) ermittelt.) — Sieht man dagegen zwischen dem gelben Krystallpulver weisse Salztheilchen (Kochsalz), so hat es an Platinchlorid gefehlt, um das Chlornatrium vollständig in Natriumplatinchlorid überzuführen. Man versetzt daher den in der Schale befindlichen Niederschlag mit etwas

*) Ich will hier nicht versäumen, auf eine Sache aufmerksam zu machen, die sich zwar ganz von selbst versteht, aber doch oft nicht hinlänglich beachtet wird; es ist die, dass man Chloralkalimetalle nie als rein und zum Wägen geeignet betrachten darf, wenn man sich nicht überzeugt hat, dass sie sich in Wasser klar lösen, und dass ihre Lösung durch Ammon und kohlensaures Ammon nicht gefällt wird.

**) Zeigen sich dunkel orangegelbe, relativ grosse, tesserale, bei durchfallendem Lichte stets hell erscheinende Kryställchen, so ist das Kaliumplatinchlorid durch Lithiumplatinchlorid verunreinigt (Jenzsch, Pogg. Annal. 104. 102).

Wasser, bis sich das Chlornatrium gelöst hat, fügt eine neue Portion Platinchlorid hinzu, verdampft fast zur Trockne und verfährt wiederum wie oben. Die Quantität des Natrons bestimmt man in der Regel, indem man von der Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums die aus dem Kaliumplatinchlorid gefundene Menge des letzteren abzieht. —

Um sicher zu sein, dass wirklich alles Kali abgeschieden worden ist, verdampft man zweckmässig das Filtrat unter Zusatz von Wasser, von etwas weiterem Platinchlorid und, wenn wenig Natron vorhanden, von etwas Chlornatrium, bei einer 75° C. nicht übersteigenden Temperatur (G. Bischof) fast zur Trockne und behandelt den Rückstand wie eben angegeben. Dem Weingeist kann man jetzt, um seine lösende Wirkung auf Kaliumplatinchlorid noch zu verringern, $^1/_4$ Aether zusetzen. Bleibt hierbei nochmals Kaliumplatinchlorid ungelöst, so filtrirt man die kleine Menge am besten durch ein besonderes Filterchen ab und wäscht sie zunächst mit Aether-Weingeist aus. Da aber das so öfters noch erhaltene Restchen Kaliumplatinchlorid meist nicht rein ist, so behandelt man es auf dem Filter mit siedendem Wasser bis zur Lösung, dampft die Flüssigkeit unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorid ein, behandelt den Rückstand mit Weingeist und bestimmt, sofern Kaliumplatinchlorid zurückbleibt, dies zusammen mit der Hauptmenge oder auch für sich.

Will man das Chlornatrium nicht aus der Differenz, sondern direct bestimmen, so führen folgende Wege zum Ziele: α. Man verdampft das weingeistige Filtrat bis der Weingeist entwichen, verdünnt mit Wasser und digerirt die Lösung mit feiner reiner Eisenfeile, bis das Platin ausgefällt ist, filtrirt, fügt Chlorwasser zu, bis das Eisenchlorür in Chlorid verwandelt ist, fällt mit Ammon, filtrirt das Eisenoxydhydrat ab und bestimmt im Filtrate das Chlornatrium; — β. man verdampft das Filtrat, zuletzt in einem Porzellantiegel, zur Trockne, erhitzt den Rückstand im Wasserstoffstrome zum gelinden Glühen, zieht mit Wasser aus und bestimmt das in Lösung übergegangene Chlornatrium. Der letztere Weg empfiehlt sich namentlich für kleinere Flüssigkeitsmengen. — γ. A. Mitscherlich räth das das Natriumplatinchlorid enthaltende Filtrat unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand zu glühen, das schwefelsaure Natron mit Wasser auszuziehen und nach §. 98. 1. zu bestimmen. — Alle diese Methoden liefern aber natürlich das Natronsalz nur dann rein, wenn die Trennung des Kalis vom Natron gut ausgeführt worden ist. Sie gewähren aber den Vortheil, dass man das Natronsalz zu Gesicht bekommt und es nach dem Wägen auf seine Natur und Reinheit prüfen kann.

Enthält die Lösung Schwefelsäure, etwa neben Chlorwasserstoff oder überhaupt neben flüchtigen Säuren, so führt man die Alkalien zuerst vollständig in neutrale schwefelsaure Salze über (§§. 97, 98) und wägt sie als solche. Zur Kalibestimmung bieten sich nun die folgenden zwei Wege dar. 2

α. Man führt zunächst die schwefelsauren Salze in Chlormetalle über und verfährt alsdann wie oben. Zu dieser Ueberführung bediente

man sich früher meist der Barytsalze, oder besser einer weingeistigen Lösung von Chlorstrontium. Da aber der schwefelsaure Baryt erheblichere, der schwefelsaure Strontian immerhin noch bemerkbare Mengen von Alkalisalzen mit niederreisst, so ist namentlich die Anwendung der Barytsalze nicht zu empfehlen. H. Rose empfiehlt, die schwefelsauren Alkalien wiederholt und bis zur Gewichtsconstanz mit reinem Salmiak zu glühen, ein Verfahren, welches einfach und namentlich für kleinere Mengen geeignet ist; ein Verlust an Chloralkalimetall ist dabei nicht zu befürchten, sofern man den Rückstand nicht stärker als nöthig erhitzt. — L. Smith empfiehlt die Anwendung der Bleisalze. Am besten löst man die schwefelsauren Alkalien in Wasser, fällt vorsichtig und unter Vermeidung eines irgend erheblichen Ueberschusses mit reinem neutralem essigsaurem Bleioxyd, fügt etwas Weingeist zu, filtrirt, fällt den Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff aus und verdampft das Filtrat unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne. Vorsichtig ausgeführt führt diese Methode gut zum Ziel.

β. Man fällt aus der Lösung der Sulfate das Kali direct. R. Finkener*) empfiehlt dazu folgendes Verfahren: Man setzt zu der etwas verdünnten Lösung der Salze in einer geräumigen Porzellanschale mehr Platinchloridlösung, als erforderlich, um alles Kali in Kaliumplatinchlorid überzuführen, dampft im Wasserbade bis auf einige CC. ein, setzt nach dem Erkalten, unter Umrühren, anfangs in kleineren, allmählich in grösseren Portionen, etwa das zwanzigfache Volum des Abdampfungsrückstandes einer Mischung von 2 Theilen absolutem Alkohol und 1 Theil Aether zu, filtrirt nach kurzer Zeit und wäscht den Niederschlag mit dem Aetherweingeist aus, bis dieser farblos abläuft. Scheidet sich beim ersten Zusatz des Aetherweingeistes eine concentrirte wässerige Lösung von schwefelsaurem Natron ab, so setzt man zunächst etwas Salzsäure zu, bis die Lösungen sich wieder vereinigt haben. — Der ausgewaschene, aus Kaliumplatinchlorid und schwefelsaurem Natron bestehende Niederschlag wird nach dem Trocknen mit dem Filter im Porzellantiegel bis zum Verkohlen des Filters, dann im Wasserstoffstrome bei kaum dunkler Rothgluth erhitzt, der Rückstand mit heissem Wasser erschöpft, das Platin an der Luft geglüht, gewogen und daraus die Kalimenge berechnet. —

Die Trennung des Kalis vom Natron durch Platinchlorid liefert, wenn das Platinchlorid rein ist und die Operationen sorgfältig nach den obigen Angaben ausgeführt werden, vollkommen befriedigende Resultate und jedenfalls weit genauere als irgend eine auf andere Grundlage sich stützende Methode. Sollte man Veranlassung haben, aus einem oder dem anderen Grunde an der vollkommenen Reinheit des gewogenen Kaliumplatinchlorids zu zweifeln, so steht es immer im Belieben, dasselbe in siedendem Wasser zu lösen, die Lösung unter Zusatz von etwas Platinchlorid einzudampfen etc. und das so gereinigte Doppelsalz neuerdings zu wägen.—

*) Handbuch der anal. Chem. v. H. Rose, 6. Aufl. v. Finkener, II. 923.

Hat man ganze Reihen von Analysen auszuführen, so kann die Bestimmung des Kalis im abgeschiedenen Kaliumplatinchlorid auch maassanalytisch ausgeführt werden. Man zerreibt es zu dem Ende mit der doppelten Menge reinen (von Chlormetallen freien) oxalsauren Natrons, erhitzt das Gemenge im Platintiegel zum Schmelzen, laugt den Rückstand mit Wasser aus, neutralisirt das Filtrat mit Essigsäure annähernd, bestimmt das Chlor in den Chloralkalimetallen mit $^1/_{10}$ Silberlösung (§. 141. I. b. α.) und bringt — da das Kaliumplatinchlorid 3 Aeq. Chlor auf 1 Aeq. Kalium enthält — für je 3 Aeq. gefundenen Chlors 1 Aeq. Kali in Rechnung. — Sind die Mengen des Kaliumplatinchlorids sehr klein, so befeuchtet man dasselbe sammt dem Filtrum mit einer concentrirten Lösung von neutralem oxalsaurem Kali, lässt austrocknen, glüht im bedeckten Tiegel und verfährt alsdann nach Angabe. Die Wägung des abgeschiedenen Platins liefert eine gute Controle (Fr. Mohr*).

b. Ammon von Natron.

Man verfährt genau wie in a., wenn die Alkalien als Chlormetalle 3
zugegen sind. Siehe auch §. 99. 2. Ist auch Kali zugegen, so ist der durch Platinchlorid erhaltene Niederschlag Ammoniumplatinchlorid + Kaliumplatinchlorid. In dem Falle glüht man den gewogenen Niederschlag vorsichtig und hinlänglich lange, aber nicht zu stark, bis das Chlorammonium verflüchtigt ist, setzt das gelinde Glühen im Wasserstoffstrom oder nach Zusatz von etwas Oxalsäure fort, zieht den Rückstand mit Wasser aus, fügt, wenn man Oxalsäure angewandt hat, einige Tropfen Salzsäure zu und bestimmt das in die Lösung übergegangene Chlorkalium nach §. 97. 3. Berechnet man es auf Kaliumplatinchlorid und zieht dies von dem Gesammtniederschlage ab, so bleibt das Ammoniumplatinchlorid. Die Wägung des abgeschiedenen Platins liefert eine gute Controle. — Die Methode kommt, weil die in 2. angegebene genauere Resultate liefert, selten zur Anwendung.

2. *Methoden, welche auf der Flüchtigkeit der Ammonsalze oder des Ammoniaks beruhen.*

Ammon von Natron und Kali.

a. *Die Salze der zu trennenden Alkalien enthalten die nämliche und* 4
zwar eine flüchtige Säure und lassen sich durch Trocknen bei 100° C. von allem Wasser befreien, ohne Ammoniak zu verlieren (z. B. die Chlormetalle). Man wägt die Totalmenge der Salze in einem Platintiegel ab, erhitzt bei aufgelegtem Deckel anfangs gelinde, zuletzt längere Zeit zum schwachen Glühen, lässt erkalten und wägt. Die Abnahme des Gewichts gibt die Menge des Ammonsalzes an. — Ist die vorhandene Säure Schwefelsäure, so ist erstens zu berücksichtigen, dass das Erhitzen sehr

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 137.

allmählich geschehen muss, indem sonst durch Decrepitiren des schwefelsauren Ammons Verlust entsteht, — und zweitens, dass bei den fixen schwefelsauren Alkalien ein Theil der Schwefelsäure des schwefelsauren Ammons zurückbleibt, so dass sie zuvor durch Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon in neutrale Salze verwandelt werden müssen, ehe ihr Gewicht bestimmt werden kann (vergl. §. 97. 98.). Chlorammonium kann nach dieser Methode nicht von schwefelsauren fixen Alkalien getrennt werden, indem es — mit letzteren geglüht — diese theilweise oder ganz in Chlormetalle verwandelt.

b. *Bei den zu trennenden Salzen ist eine oder die andere der in* a. 5
angegebenen Bedingungen nicht erfüllt. Lassen sich die Umstände nicht in einfacher Weise in der Art abändern, dass die Methode a. anwendbar wird, so müssen die fixen Alkalien und das Ammon in verschiedenen Portionen der zu untersuchenden Verbindung bestimmt werden. — Die zur Bestimmung des Natrons und Kalis zu verwendende wird gelinde geglüht, bis alles Ammon entfernt ist. Die fixen Alkalien werden je nach Umständen in Chlormetalle oder schwefelsaure Salze verwandelt und nach (1), (2) oder (6) behandelt. — Die Bestimmung des Ammons geschieht in einer anderen Portion nach §. 99. 3.

3. *Indirecte Methoden.*

Solcher lassen sich natürlicher Weise viele denken; man wendet aber 6
in der Regel nur folgende an.

Kali von Natron.

Man verwandelt beide Alkalien in neutrale schwefelsaure Salze oder in Chlormetalle (§§. 97. 98.), wägt sie als solche, bestimmt ihren Gehalt an Schwefelsäure (§. 132.) oder Chlor (§. 141.) und berechnet aus diesen Daten die Quantitäten des Kalis und Natrons (siehe unten „Berechnung der Analysen“ §. 200*).

Die indirecte Bestimmung des Kalis und Natrons ist nur dann anwendbar, wenn Gemenge vorliegen, welche von beiden Basen ziemliche Quantitäten enthalten. In diesem Falle ist sie aber auch sehr empfehlenswerth und namentlich zugleich durch Kürze ausgezeichnet, wenn man in den gewogenen Chlormetallen das Chlor maassanalytisch bestimmt (§. 141. I. b.).

*) Anderweitige Vorschläge zur Bestimmung des Kalis und Natrons auf indirectem Wege hat Stolba (Zeitschr. f. anal. Chem. 2. 397) und Fr. Mohr (daselbst 7. 173.) angegeben.

Anhang zur ersten Gruppe: Trennung des Lithions von den übrigen Alkalien.

Um das Lithion von Kali und Natron zu trennen, kann man 7
ausser indirecten Methoden zwei wirkliche Trennungsmethoden anwenden.

a. Man behandelt die salpetersauren Salze oder die Chlormetalle, nachdem man sie bei 120° C. getrocknet hat, mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen absoluten Alkohols und wasserfreien Aethers, digerirt unter Umschütteln mindestens 24 Stunden lang (die Salze müssen vollständig zerfallen sein), giesst rasch und unter Bedeckung des Trichters durch ein Filter ab und zieht den Rückstand noch mehrmals mit kleineren Mengen der Mischung aus. Man bestimmt alsdann einerseits die ungelöst gebliebenen Nitrate oder Chlormetalle des Kaliums und Natriums, — andererseits die Menge des gelösten salpetersauren Lithions oder Chlorlithiums, indem man die Flüssigkeit abdestillirt und den Rückstand in schwefelsaures Salz verwandelt. — Dies Verfahren lässt stets einen Ueberschuss an Lithium finden, da auch die Kali- und Natronsalze, namentlich die Chlormetalle, in Aether-Alkohol nicht absolut unlöslich sind. — Gilt es die Analyse so genau auszuführen, als es nach diesem Verfahren geschehen kann, so behandelt man das durch Abdestilliren des Aether-Alkohols erhaltene unreine salpetersaure Lithion oder Chlorlithium unter Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure, beziehungsweise Salzsäure, nochmals mit Aether-Alkohol, fügt den Rückstand zum ersten Hauptrückstand und führt dann erst das salpetersaure Lithion oder Chlorlithium in schwefelsaures Salz über. Sind die Salze, welche mit Aether-Alkohol behandelt werden sollen, geglüht worden, und wäre es auch noch so gelinde, so bildet sich — bei Chlorlithium durch Wassereinwirkung — Aetzlithion und durch Anziehen von Kohlensäure kohlensaures Lithion, daher man alsdann bei der Digestion einige Tropfen Salpetersäure, beziehungsweise Salzsäure, zusetzen muss. — Die Trennung der Chloralkalimetalle durch Aether-Weingeist ist zuerst von Rammelsberg*), später auch von Jenzsch**) empfohlen worden. Sie kann aber nur annähernde Resultate liefern, da das aus der geistigen Lösung durch Abdampfen erhaltene Lithiumsalz sich bei spectralanalytischer Prüfung niemals als rein erweist (Diehl***).

Liegen schwefelsaure Salze zur Trennung vor, so muss man solche, um sie mit Aether-Alkohol trennen zu können, in Nitrate oder Chlormetalle überführen. Es geschieht dies am besten mittelst Bleisalzen, vergl. (2). Glühen mit Chlorammonium führt bei schwefelsaurem Lithion nicht zum Ziel, und ebenso ist Abscheidung der Schwefelsäure durch Barytsalze (und wohl auch durch Strontiansalze)

*) Pogg. Annal. 66. 79. **) Daselbst 104. 105. ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 121. 97.

unzulässig, weil der schwefelsaure Baryt stark lithionhaltig niederfällt (Diehl)*).

b. Man wägt die Alkalien zunächst zusammen, am besten in Form schwefelsaurer Salze, und bestimmt alsdann das Lithion als phosphorsaures Lithion nach §. 100. Ist die Menge des Lithiums relativ sehr gering, so verwandelt man die gewogenen schwefelsauren Salze erst in Chlormetalle (7), scheidet nach der in §. 100 angegebenen Methode zunächst die Hauptmasse des Kalis und Natrons durch Alkohol ab und bestimmt dann erst das Lithion (Mayer)**). 8

c. Zur indirecten Bestimmung des Lithiums neben Kalium oder Natrium, welche sich zur Erlangung genauer Resultate besonders empfiehlt, verfährt man zunächst nach *a*, verdampft die noch Reste von Chlornatrium und Chlorkalium enthaltende geistige Chlorlithiumlösung zur Trockne, erhitzt mässig, wägt, löst in Wasser, bestimmt den Chlorgehalt der Lösung und berechnet daraus den Gehalt an Lithium und Natrium oder Kalium. — Bunsen***) wandte die Methode zwar auch zur indirecten Bestimmung des Lithions neben Kali und Natron an, indem er in dem vom Silberüberschusse befreiten Filtrate das Kalium mittelst Platinchlorids abschied. Hiergegen ist aber zu erinnern, dass unter diesen Umständen nach Jenzsch†) kein reines Kaliumplatinchlorid, sondern ein Lithium enthaltender Niederschlag sich abscheidet, welcher aus einem Gemenge von Kaliumplatinchlorid mit Kalium-Lithium-Platinchlorid zu bestehen scheint. 9

Die Bestimmung der Schwefelsäure in gewogenen Gemengen von schwefelsaurem Lithion und schwefelsaurem Kali oder Natron mit Barytsalzen zum Behufe indirecter Bestimmung der Basen ist aus dem am Schlusse von (7) angeführten Grunde ganz unzulässig.

Die Trennung des Lithions von Ammon ist wie die des Kalis und Natrons von Ammon (4) und (5) vorzunehmen.

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

I. Trennung der Oxyde der zweiten Gruppe von denen der ersten.

§. 153.

Uebersicht:	Baryt von Kali und Natron	10. 12.	— von Ammon 11.
	Strontian von Kali und Natron	10. 13.	— von Ammon 11.
	Kalk von Kali und Natron	10. 14.	— von Ammon 11.
	Magnesia von Kali und Natron	15.—26.	— von Ammon 11.

*) A. a. O. S. 98. **) Ann. d. Chem. u. Pharm. 98. 193. ***) Daselbst 122. 348.
†) Pogg. Annal. 104. 102.

A. Allgemeine Methode.

1. Sämmtliche alkalische Erden von Kali und Natron.

Grundlage: Kohlensaures Ammon fällt aus einer Chlorammonium enthaltenden Lösung nur Baryt, Strontian und Kalk sofort. 10

Man versetzt die Lösung, in welcher die Basen als Chlormetalle gedacht werden, mit soviel Chlorammonium, als nöthig ist, um die Magnesia durch Ammon unfällbar zu machen, verdünnt ziemlich stark, fügt etwas Ammon, dann kohlensaures Ammon in geringem Ueberschuss zu, lässt eine Stunde an einem gelinde warmen Orte bedeckt stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Ammon zugefügt hat.

Der Niederschlag enthält den *Baryt*, *Strontian* und *Kalk*, die Lösung die *Magnesia* und die *Alkalien*. So kann man in Fällen, in denen es nicht auf den höchsten Grad der Genauigkeit ankommt, annehmen. Bei feineren Analysen dagegen hat man zu erwägen, dass die Lösung noch geringe Spuren von Kalk und etwas grössere von Baryt enthält, weil deren kohlensaure Salze in einer Chlorammonium enthaltenden Flüssigkeit nicht ganz unlöslich sind, sowie dass der Niederschlag möglichenfalls etwas kohlensaure Ammonmagnesia enthalten kann.

Mit dem Niederschlage verfährt man nach §. 154, das Filtrat aber versetzt man — bei genauen Analysen — mit 3 oder 4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (aber nicht mit viel mehr), später mit oxalsaurem Ammon und lässt 12 Stunden in gelinder Wärme stehen. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so sammelt man denselben auf einem kleinen Filter, wäscht ihn aus und behandelt ihn auf dem Filter mit etwas verdünnter Salzsäure, welche den schwefelsauren Baryt ungelöst lässt, während sich die kleine Menge oxalsauren Kalks löst. Da sich mit letzterem auch etwas oxalsaure Magnesia ausgeschieden haben kann, so versetzt man die salzsaure Lösung mit Ammon, filtrirt nach dem Absitzen ab und vereinigt die abfiltrirte Flüssigkeit mit dem Hauptfiltrate.

Die die *Magnesia* und die *Alkalien* enthaltende Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und entfernt die Ammonsalze durch gelindes Glühen in einem bedeckten Tiegel oder einer bedeckten kleinen Schale von Platin oder Porzellan *). — Im Rückstande trennt man die Magnesia von den Alkalien nach einer der in (15) bis (24) angegebenen Methoden.

*) Hierbei wird auch die kleine Menge Schwefelsäure wieder entfernt, welche beim Ausfällen der Barytspuren zugesetzt wurde, indem schwefelsaures Alkali beim Glühen mit viel Salmiak in Chloralkalimetall übergeht.

2. Sämmtliche alkalische Erden von Ammon. — Grundlage und Ausführung wie bei Trennung des Kalis und Natrons von Ammon (4) und (5). 11

B. Speciellere Methoden.

Einzelne alkalische Erden von Kali und Natron.

1. Baryt von Kali und Natron.

Man fällt den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure (§. 101. 1. a.), verdampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand, zuletzt unter Zusatz von kohlensaurem Ammon (§§. 97. 1. — 98. 1.). Man trage Sorge, dass die Quantität der zugesetzten Schwefelsäure hinreiche, um auch die Alkalien vollständig in schwefelsaure Salze zu verwandeln. — Um die dem schwefelsauren Baryt anhaftenden, bei genauen Analysen in Betracht kommenden Salze der Alkalien nicht zu verlieren, nimmt man den trocknen schwefelsauren Baryt vom Filter, erhitzt ihn mit soviel reiner concentrirter Schwefelsäure, dass er sich darin ganz löst, verdünnt die erkaltete Lösung reichlich mit Wasser, filtrirt den jetzt fast absolut rein ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt auf dem ersten Filter ab, glüht und wägt ihn und bestimmt in dem Filtrate durch Abdampfen und Verjagen der Schwefelsäure in einer Platinschale die darin enthaltenen kleinen Antheile der Alkalien. 12

Diese Methode ist ihrer grösseren Genauigkeit halber der in a. angegebenen vorzuziehen, sobald man Baryt nur von einem der beiden fixen Alkalien zu trennen hat; sind hingegen beide zugegen, so ist die andere insofern bequemer, als man dabei die Alkalien als Chlormetalle erhält.

2. Strontian von Kali und Natron.

Der Strontian kann, ebenso wie der Baryt, von den Alkalien durch Schwefelsäure nach §. 102. 1. a. geschieden werden. Die Methode, denselben als schwefelsauren Strontian zu fällen, ist jedoch bei freigegebener Wahl der in (10) beschriebenen nicht vorzuziehen (vergl. §. 102). 13

3. Kalk von Kali und Natron.

Man fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon (§. 103. 2. b. α.), verdampft das Filtrat zur Trockne und bestimmt die Alkalien im geglühten Rückstande. Man beachte bei der Bestimmung der Alkalien, dass man den durch Glühen von den Ammonsalzen befreiten Rückstand in Wasser lösen, von einem etwaigen unlöslichen Rückstande abfiltriren, das Filtrat je nach Umständen mit Salzsäure oder Schwefelsäure ansäuern und erst dann zur Trockne verdampfen muss, indem oxalsaures Ammon beim Glühen 14

Chloralkalimetalle theilweise zersetzt und die Basen in kohlensaure Salze verwandelt, sofern nicht viel Salmiak zugegen ist. Resultate noch genauer als nach a. (wenn nicht nach Ausfällung mit kohlensaurem Ammon noch oxalsaures Ammon angewandt worden ist).

4. Magnesia von Kali und Natron*).

a. *Methoden, welche sich auf die Schwerlöslichkeit der Magnesia in Wasser gründen.*

α. Man stellt eine möglichst neutrale, von Ammonsalzen freie Lö- 15
sung der Basen dar (ob die Säure Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure ist, kommt nicht in Betracht), fügt Barytwasser zu, so lange ein Niederschlag entsteht, erhitzt zum Kochen, filtrirt ab und wäscht mit siedendem Wasser aus. Der Niederschlag enthält die Magnesia als Hydrat. Man löst sie in Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus und schlägt die Magnesia als phosphorsaure Ammonmagnesia nieder (§. 104. 2.). Die Alkalien, welche sich je nach Umständen als Chlormetalle, salpetersaure Salze oder Aetzalkalien in Lösung befinden, trennt man vom Baryt nach (10) oder (12). Liebig, welcher diese Methode zuerst anwandte, schlug zur Fällung krystallisirtes Schwefelbaryum vor. — Die Methode liefert keine ganz scharfe Trennung, weil das Magnesiahydrat in den Lösungen der Alkalisalze noch etwas löslicher ist als in Wasser. Man hat daher das gewogene Alkalisalz stets noch auf einen Magnesiagehalt zu prüfen und eventuell denselben nachträglich zu bestimmen.

β. Man fällt die Lösung mit ein wenig reiner Kalkmilch, kocht, 16
filtrirt, wäscht aus. Im Niederschlage trennt man Kalk und Magnesia nach (36), im Filtrat Kalk und Alkalien nach (10) oder (14). — Diese Methode kann man anwenden, wenn es sich darum handelt, aus einer Kalk und Alkalien enthaltenden Flüssigkeit die Magnesia zu entfernen, sofern nur die Alkalien bestimmt werden sollen. Auch bei ihrer Anwendung bleiben aus dem in *α.* angegebenen Grunde kleine Magnesiamengen bei dem Alkalisalz.

γ. Man verdampft die Lösung der Chlormetalle (andere Säuren 17
dürfen nicht zugegen sein) zur Trockne, glüht, sofern Chlorammonium zugegen ist, erwärmt den Rückstand mit wenig Wasser (worin er sich bis auf etwas ausgeschiedene Magnesia löst), setzt in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd zu, verdampft unter häufigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne und verfährt genau nach §. 104. 3. b. — Das Glühen braucht nicht gerade so lange fortgesetzt zu werden, bis auch alles Quecksilberoxyd verjagt ist; man kann vielmehr einen Rest desselben mit der Magnesia abfiltriren und erst beim Glühen dieser verflüchtigen. Den Rückstand behandelt man mit kleinen Mengen heissen

*) Die Methoden a. *α* und *β* sind auch zur Trennung der Magnesia von Lithion anwendbar.

Wassers, filtrirt rasch ab und wäscht die Magnesia, aber nicht länger als nöthig, mit kleinen Mengen heissen Wassers aus. In der Lösung hat man die Alkalien als Chlormetalle. — Diese von Berzelius angegebene Methode liefert befriedigende Resultate und ist nach meinen Erfahrungen die beste von den unter 4. a. aufgeführten. Man erschwere sich die Arbeit nicht dadurch, dass man mehr Quecksilberoxyd zusetzt als nöthig, und prüfe zuletzt der Vorsicht halber immer die Chloralkalimetalle auf einen Gehalt an Magnesia, von welcher sie in der Regel noch eine Spur enthalten.

δ. Hat man die Basen im Zustande von Chlormetallen, so setzt 18
man dazu so viel reine Oxalsäure *) als nothwendig ist, um mit der Summe der Basen, wenn man diese als Kali betrachtet, vierfach oxalsaures Salz zu bilden, fügt etwas Wasser hinzu, verdampft in einer Platinschale zur Trockne und glüht. Durch diese Operation wird das Chlormagnesium vollständig, die Chloralkalimetalle werden theilweise zunächst in oxalsaure Salze verwandelt, welche beim Glühen kohlensaure Alkalien und Magnesia liefern. Man behandelt den Glührückstand wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Wassers, wobei es gleichgültig ist, ob der Niederschlag auf das Filter kommt oder in der Platinschale bleibt. Ist alles Alkalisalz ausgewaschen, so trocknet man das Filter, verbrennt es in der Schale, glüht stark und wägt die Magnesia. Sollte die erhaltene Lösung etwas trübe sein, so verdampft man sie zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und filtrirt den dann noch bleibenden kleinen Rest der Magnesia ab; schliesslich setzt man zum Filtrat Salzsäure und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle.

Hat man die Basen als schwefelsaure Salze, so fügt man der kochen- 19
den Lösung so lange Chlorbaryum zu, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, dampft das Filtrat mit überschüssiger Oxalsäure ein und verfährt wie in (18). Es bleibt alsdann mit der Magnesia etwas kohlensaurer Baryt ungelöst, welcher nach (29) von ihr zu trennen ist.

Diese Methoden sind von E. Mitscherlich ermittelt und von Lasch**) 20
beschrieben. Die Resultate sind nach meinen Erfahrungen nicht besonders gut. In der Regel erhält man zu wenig Magnesia. Man prüfe daher das gewogene Alkalisalz stets mit phosphorsaurem Natron und Ammon auf Magnesia. Häufig entsteht dadurch ein nicht ganz geringer Niederschlag, welchen man nicht vernachlässigen darf ***).

Die in (18) beschriebene Methode lässt sich auch bei den salpetersauren Salzen anwenden und ist für diesen Fall namentlich von Deville †) empfohlen worden. Es entwickelt sich beim Abdampfen kohlensaures und salpetrigsaures Gas.

*) Th. Scherer (Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 197.) empfiehlt statt der Oxalsäure reines oxalsaures Ammon. **) Journ. f. prakt. Chem. 63. 343.

***) Die Methode von Sonnenschein (Kochen der Chlormetalle mit kohlensaurem Silberoxyd) kann ich nicht empfehlen, das Filtrat enthält immer Magnesia, und zwar nicht bloss Spuren. †) Journ. f. prakt. Chem. 60. 17.

b. *Methoden, welche sich auf die Ausfällung der Magnesia durch phosphorsaures (beziehungsweise arsensaures) Ammon gründen.*

Man setzt zu der Lösung, welche Magnesia, Kali und Natron enthält, überschüssiges Ammon und, wenn solcher nicht schon vorhanden ist, etwas Salmiak und fällt die Magnesia mit reinem phosphorsaurem Ammon, von dem nur ein geringer Ueberschuss zugesetzt wird. Aus dem durch Verdampfen von freiem Ammon befreiten Filtrat schlägt man die Phosphorsäure mit essigsaurem Bleioxyd als eine Verbindung von phosphorsaurem Bleioxyd und Chlorblei nieder. Das überschüssige Bleioxyd entfernt man mit Ammon und kohlensaurem Ammon oder mit Schwefelwasserstoff aus der noch warmen Flüssigkeit und bestimmt im Filtrat Kali und Natron nach §. 97. 98. (O. L. Erdmann *) — Heintz **). — Etwas umständliche aber sehr genaue Methode. Enthält die Lösung viel Salmiak, so ist dieser erst durch Verflüchtigung grösstentheils zu entfernen. — 21

Statt mit Bleioxyd kann die überschüssige Phosphorsäure auch durch Eisenoxyd oder Silberoxyd entfernt werden. 22

α. Durch Eisenoxyd. Man versetzt die durch Erhitzen vom Ammon befreite und nöthigenfalls durch Salzsäure neutralisirte Flüssigkeit mit Eisenchloridlösung bis sie gelblich erscheint, fügt kohlensaures Ammon zu, bis die Flüssigkeit neutral oder nur noch durch Kohlensäure sauer, kocht, filtrirt das basisch phosphorsaure Eisenoxyd (welches — wenn genug Eisenchlorid zugesetzt wurde — röthlich braune Farbe hat) ab, wäscht aus, verdampft das Filtrat zur Trockne, verjagt die Ammonsalze und bestimmt Kali und Natron nach §. 97. 98. — Gute und bequeme Methode.

β. Durch Silberoxyd. Man verdampft das von der phosphorsauren Ammonmagnesia getrennte Filtrat zur Trockne, glüht vorsichtig, löst in Wasser und mischt mit salpetersaurem und wenig überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd. Nach dem Abfiltriren entfernt man aus dem Filtrat den Silberüberschuss durch Salzsäure und verdampft die Lösung mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne (Chancel ***).

Etwas kürzer, aber weniger genau und auch weniger angenehm als durch phosphorsaures Ammon ist die Trennung, wenn man die Magnesia mit arsensaurem Ammon fällt (§. 127. 2), das Filtrat unter Salmiakzusatz zur Trockne verdampft und den Rückstand unter einem guten Dunstabzuge glüht. Hierbei verflüchtigt sich die überschüssig zugesetzte Arsensäure, während die Alkalien als Chlormetalle (aber stets noch etwas Chlormagnesium enthaltend) zurückbleiben. Eine ähnliche Methode hat auch C. v. Hauer empfohlen †).

*) Journ. f. prakt. Chem. 39. 278. **) Pogg. Annal. 73. 119.
***) Compt. rend. 50. 94. †) Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt IV. 863.

c. *Methode, welche sich auf die Ausfällung der Magnesia als kohlensaure Ammon-Magnesia gründet.*

Man versetzt die ganz concentrirte Lösung der schwefelsauren oder salpetersauren Salze oder der Chlormetalle mit einer überschüssigen concentrirten Lösung von $1^1/_2$fach kohlensaurem Ammon in Wasser und Ammonflüssigkeit (etwa 230 Grm. des Salzes mit 360 CC. Ammonflüssigkeit von 0,96 specif. Gew. und Wasser zu 1 Liter gelöst). Nach 24 Stunden filtrirt man die ausgeschiedene kohlensaure Ammonmagnesia ($MgO, CO_2 + NH_4O, CO_2 + 4$ aq.) ab, wäscht sie mit der auch zur Fällung benutzten Lösung von ätzendem und kohlensaurem Ammon aus, trocknet, glüht stark und genügend lange und wägt die Magnesia. Das Filtrat verdunstet man, anfangs bei einer unter 100° C. liegenden Temperatur zur Trockne, verjagt die Ammonsalze und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle oder schwefelsaure Salze. Resultate bei blosser Anwesenheit von Natron ziemlich befriedigend. Bei Anwesenheit von Kali muss die geglühte Magnesia mit Wasser ausgewaschen werden, weil sie eine sehr wägbare Menge kohlensauren Kalis enthält, bevor sie gewogen werden kann. Das Waschwasser ist dem Hauptfiltrate zuzufügen. Bei Anwesenheit von Natron allein ist das Auswaschen der geglühten Magnesia nicht nothwendig, weil sie keine wägbare Menge kohlensauren Natrons enthält. Die Menge der Magnesia wird bei diesem Verfahren stets etwas zu niedrig gefunden. Mittlerer Fehler $^9/_{1000}$. (F. G. Schaffgotsch*), (H. Weber**). 23

d. *Methode, welche sich auf die Ausfällung der Alkalien als Kieselfluormetalle gründet* (nach Stolba***).

Hat man Chlorkalium neben Chlormagnesium oder salpetersaures Kali neben salpetersaurer Magnesia in Lösung, so kann man in einem aliquoten Theile das Kali als Kieselfluorkalium abscheiden und bestimmen (§. 97. 5.), in einem anderen aber die Magnesia als phosphorsaure Ammonmagnesia fällen (§. 104. 2.). Will man das Eintheilen umgehen, so muss aus der vom Kieselfluorkalium abfiltrirten Flüssigkeit der Ueberschuss der Kieselfluorwasserstoffsäure durch eine weingeistige Lösung von essigsaurem Kali entfernt, der Niederschlag mit einer Mischung gleicher Raumtheile starken Weingeistes und Wassers ausgewaschen und im Filtrat die Magnesia bestimmt werden. — Liegen die Sulfate vor, so ist wegen der Schwerlöslichkeit der schwefelsauren Magnesia in verdünntem Weingeist die Methode so erschwert, dass sie meines Erachtens nicht mehr mit Zuverlässigkeit angewandt werden kann. 24

Weniger gut als zur Scheidung des Kalis von der Magnesia eignet sich die Methode zur Scheidung des Natrons von der Magnesia, weil das

*) Pogg. Annal. 104. 482. **) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. 8. 161.
***) Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 160.

Kieselfluornatrium in Weingeist löslicher ist als das Kieselfluorkalium. Bei Sulfaten ist sie dann unbrauchbar und bei Chlormetallen oder Nitraten muss man, um einigermaassen gute Resultate zu erhalten, nach Zusatz der Kieselfluorwasserstoffsäure 2 Vol. starken Alkohols zusetzen und den Niederschlag sich vollständig absetzen lassen, bevor man filtrirt.

e. *Indirecte Methoden, wobei man gleichzeitig die Menge des Kalis und Natrons erfährt, wenn beide zugegen sind.*

α. Man wägt die Sulfate, theilt die Lösung derselben ein, bestimmt 25
in einem Theile die Magnesia nach §. 104. 2., in einem zweiten das Kali nach (2.), berechnet daraus die schwefelsaure Magnesia und das schwefelsaure Kali und findet das schwefelsaure Natron aus der Differenz.

β. Man verwandelt mit aller Vorsicht die Basen in reine neutrale 26
schwefelsaure Salze, wägt dieselben, löst sie in Wasser, bestimmt den Gehalt an Schwefelsäure mit Chlorbaryum (§. 132.), fällt im Filtrat den Barytüberschuss durch Schwefelsäure und bestimmt in der wiederum abfiltrirten und durch Eindampfen concentrirten Lösung die Magnesia nach §. 104. 2. (K. List *).

Zieht man die aus der Magnesia zu berechnende schwefelsaure Magnesia ab von der Summe der schwefelsauren Salze, so erfährt man die Menge der schwefelsauren Alkalien, — zieht man ferner die an Magnesia gebundene Schwefelsäure ab von der Gesammtschwefelsäure, so ergibt sich die Menge der an Alkalien gebundenen. Somit ist der Fall zurückgeführt auf den in §. 152. 3. (6) besprochenen.

Dass die indirecten Methoden nur bei höchst sorgfältiger Ausführung genaue Resultate liefern können, versteht sich leicht. Die Genauigkeit der Methode β. wird ausserdem dadurch beeinträchtigt, dass der schwefelsaure Baryt so leicht lösliche Salze mit niederreisst.

II. Trennung der Oxyde der zweiten Gruppe von einander.

§. 154.

Uebersicht:

Baryt von Strontian 28. 31. 40. — von Kalk 28. 30. 31. 35. 40. — von Magnesia 27. 29.
Strontian von Baryt 28. 31. 40. — von Kalk 34. 38. 39. — von Magnesia 27. 29.
Kalk von Baryt 28. 30. 31. 35. 40. — von Strontian 34. 38. 39. — von Magnesia 27. 32. 33. 36. 37 **).
Magnesia von Baryt 27. 29. — von Strontian 27. 29. — von Kalk 27. 32. 33. 36. 37 **)

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Glieder der Gruppe von einander. Man ver- 27
fährt wie in (10). Die Magnesia fällt man aus dem Filtrate durch

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 81. 117.

**) Vergl. hierzu auch die Methode von Oeffinger, Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 456.

phosphorsaures Natron-Ammon (vergl. S. 556, Anmerk.). Die gefällten kohlensauren Salze des Baryts, Strontians und Kalks löst man in Salzsäure und trennt die Basen nach (28). Die Spuren von Magnesia, welche in dem durch kohlensaures Ammon erhaltenen Niederschlag sich befinden können, erhält man, wenn man die vom schwefelsauren Strontian oder Kalk abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und die Lösung mit phosphorsaurem Natron-Ammon und Ammon fällt.

B. Specielle Methoden.

1. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des Kieselfluorbaryums gründen.*

Baryt von Strontian und von Kalk. Man versetzt die nicht 28
zu verdünnte, neutrale oder schwach saure Lösung mit frisch bereiteter oder in einer Gutta-Percha-Flasche aufbewahrt gewesener Kieselfluorwasserstoffsäure im Ueberschuss, fügt ein Drittel des Flüssigkeitsvolums Weingeist von etwa 95 Vol.-Proc. zu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt den bei 100° C. zu trocknenden Niederschlag von Kieselfluorbaryum auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Weingeist aus, bis die zuletzt ablaufende Flüssigkeit nicht im mindesten mehr sauer reagirt (aber nicht länger), und fällt aus dem Filtrate den Strontian oder Kalk durch verdünnte Schwefelsäure §. 102. 1. a. und §. 103. 1.). Resultate befriedigend. — Eigenschaften des Kieselfluorbaryums §. 71. — Ist Strontian und Kalk gleichzeitig vorhanden, so wägt man erst die schwefelsauren Salze und trennt sie dann nach (34), oder man führt sie in kohlensaure Salze über (§. 132. II. b.) und trennt nach (38) oder (39).

2. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts beziehungsweise schwefelsauren Strontians, in Wasser sowie in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron gründen.*

a. Baryt und Strontian von Magnesia. Man fällt den Baryt 29
und Strontian durch Schwefelsäure (§. 101. 1. a. und §. 102. 1. a.), im Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron-Ammon und Ammon (§. 104. 2.).

b. Baryt von Kalk. Man versetzt die Lösung mit etwas Salz- 30
säure, dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 300), so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach §. 101. 1. a. Das Filtrat mischt man mit den durch Abdampfen concentrirten Waschwassern und fällt, nach Abstumpfung der Säure mit Ammon, den Kalk als kleesauren Kalk (§. 103. 2. b. α.). — Die Methode ist hauptsächlich dann zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, kleine Barytmengen von viel Kalk zu trennen. — Gilt es schwefelsauren Kalk von schwefelsaurem Baryt zu trennen, so kann man die Salze (bei Abwesenheit freier Säure) mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron in gelinder Wärme wiederholt behandeln. Der schwefelsaure

Baryt bleibt ungelöst, der schwefelsaure Kalk löst sich. Man fällt den Kalk aus dem Filtrate durch oxalsaures Ammon. (Diehl*).

3. *Solche, welche auf dem verschiedenen Verhalten des schwefelsauren Baryts einerseits, des schwefelsauren Strontians und Kalkes andererseits zu kohlensauren Alkalien beruhen.*

Baryt von Strontian und Kalk.

Man digerirt die schwefelsauren Salze der drei Basen, am besten die durch Fällung erhaltenen, bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 20° C.) unter häufigem Umrühren mit einer nicht zu verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon 12 Stunden lang, giesst die Flüssigkeit durch ein Filter ab, behandelt den Rückstand noch mehrmals mit kohlensaurem Ammon, wäscht endlich mit Wasser aus und trennt in dem noch feuchten Niederschlage den unzersetzt gebliebenen schwefelsauren Baryt durch kalte verdünnte Salzsäure von dem entstandenen kohlensauren Strontian und Kalk. — Will man die Trennung beeilen, so kann man die Sulfate mit einer Lösung von kohlensaurem Kali (nicht Natron), der man $^1/_3$ des Kalicarbonates oder mehr schwefelsaures Kali zugesetzt hat, einige Zeit kochen. Auch hierdurch wird nur der schwefelsaure Strontian und Kalk, nicht aber der schwefelsaure Baryt zersetzt. — Hat man die Basen in Lösung, so kocht man diese geradezu mit einem Ueberschuss der genannten Auflösung von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali. Der abfiltrirte Niederschlag besteht alsdann aus schwefelsaurem Baryt und kohlensaurem Strontian und Kalk, welche, wie oben angegeben, durch kalte verdünnte Salzsäure zu trennen sind (H. Rose**). 31

4. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Kalkes in Weingeist gründen.*

Kalk von Magnesia.

a. Man bringt die Basen als Chlormetalle in Lösung, entfernt das Wasser durch Abdampfen, versetzt den Rückstand mit starkem (nicht mit absolutem) Alkohol, bis sich derselbe löst, digerirt die Lösung in der Kälte mit einem geringen Ueberschuss von reiner concentrirter Schwefelsäure, lässt einige Stunden stehen, bringt den aus schwefelsaurem Kalk und etwas schwefelsaurer Magnesia bestehenden Niederschlag aufs Filter, spült die an demselben haftende saure Flüssigkeit mit starkem, fast absolutem Alkohol ab und wäscht ihn erst nach dem vollständigen Auswaschen der Säure mit 35- bis 40procentigem Weingeist, bis eine Probe der Waschflüssigkeit beim Verdampfen keinen merklichen Rückstand 32

*) Journ. f. prakt. Chem. 79. 430. **) Pogg. Annal. 95. 286. 299. 427.

mehr hinterlässt. Der schwefelsaure Kalk wird nach §. 103. 1. gewogen, die Magnesia aber im Filtrate, nach dem Verjagen des Weingeistes, bestimmt (§. 104. 2.). A. Chizynski *) erhielt bei dieser Art der Ausführung der an und für sich nicht neuen Methode recht gute Resultate, auch bei Gegenwart von Phosphorsäure.

b. Kleine Mengen Kalk von viel Magnesia. Man verwandelt 33
die Basen in neutrale schwefelsaure Salze, löst die Masse in Wasser und fügt unter stetem Umrühren Alkohol hinzu, bis eine schwache Trübung entsteht, die nicht wieder verschwindet. Nach einigen Stunden filtrirt man, wäscht den gefällten schwefelsauren Kalk mit Alkohol, den man ungefähr mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt hat, aus und bestimmt ihn nach §. 103. 1. a. (in welchem Falle man aber den gewogenen Niederschlag jedenfalls auf einen Magnesiagehalt zu prüfen hat), oder man löst den gefällten Gyps in salzsäurehaltigem Wasser und trennt den Kalk von der etwa mit niedergefallenen kleinen Menge Magnesia nunmehr nach (36) (Scheerer **).

5. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Strontians und Baryts in einer Auflösung von schwefelsaurem Ammon gründen.*

Strontian von Kalk. Man löst, sofern lösliche Salze vorliegen, in 34
möglichst wenig Wasser, fügt eine Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem Ammon in 4 Thln. Wasser hinzu, welche ungefähr 50mal so viel festes Salz enthält, als das zu untersuchende Salzgemenge beträgt, und kocht entweder einige Zeit hindurch unter Erneuerung des verdampften Wassers und unter Hinzufügung von sehr wenigem Ammon (weil durchs Kochen die Lösung des schwefelsauren Ammons etwas sauer wird), oder man lässt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man filtrirt darauf und wäscht den aus schwefelsaurem Strontian und etwas schwefelsaurem Strontian-Ammon bestehenden Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon so lange aus, bis das Waschwasser durch oxalsaures Ammon klar bleibt. Der Niederschlag wird vorsichtig geglüht, mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet (um eine geringe Menge gebildeten Schwefelstrontiums in Sulfat überzuführen), wieder geglüht und gewogen. Das stark verdünnte Filtrat wird mit oxalsaurem Ammon gefällt, und der Kalk nach (§. 103. 2. b. α.) bestimmt. — Liegen feste schwefelsaure Salze vor, so kocht man die sehr fein gepulverten mit der concentrirten Lösung des schwefelsauren Ammons unter Erneuerung des verdampften Wassers und Zufügen von etwas Ammon. Resultate sehr annähernd, z. B. 1,048 SrO,NO_5 statt 1,053 und 0,497 CaO,CO_2 statt 0,504 (H. Rose ***).

In gleicher Weise kann auch Baryt von Kalk getrennt werden. 35

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 348. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 110. 237.
***) Pogg. Annal. 110. 296.

6. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des oxalsauren Kalkes in Chlorammonium und in Essigsäure gründen.*

Kalk von Magnesia.

a. Man versetzt die hinlänglich verdünnte Lösung mit soviel Chlor- 36
ammonium, dass durch Ammon, welches man in geringem Ueberschuss zufügt, kein Niederschlag entsteht, fügt oxalsaures Ammon zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann noch eine weitere Menge, welche etwa hinreichend ist, auch die vorhandene Magnesia in (gelöst bleibende) oxalsaure Magnesia zu verwandeln. Dieser Ueberschuss ist zur vollständigen Ausfällung des Kalkes schlechterdings erforderlich, denn eine nicht mit oxalsaurem Ammon versetzte Chlormagnesiumlösung löst oxalsauren Kalk (Anal. Belege, Nr. 83.). Man lässt jetzt die Flüssigkeit 12 Stunden ohne Erwärmung stehen, giesst die klare Lösung durch ein Filter so weit als möglich von dem aus oxalsaurem Kalke und etwas oxalsaurer Magnesia bestehenden Niederschlag ab, wäscht wohl auch den Niederschlag nochmals durch Decantation auf gleiche Weise aus, löst ihn sodann in Salzsäure, setzt Wasser, dann Ammon in einigem Ueberschuss und etwas oxalsaures Ammon zu. Man lässt nunmehr die Flüssigkeit stehen, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, giesst die Flüssigkeit durch das zuerst benutzte Filter, bringt dann auch den Niederschlag darauf und verfährt damit nach §. 103. 2. b. α. Der bei Weitem grössere Theil der Magnesia findet sich im ersten, der kleinere im zweiten Filtrat. Man verdampft daher das letztere unter Zusatz von etwas Salzsäure, so dass die Reaction sauer wird, bis zu einem kleinen Volumen, mischt beide Flüssigkeiten und fällt die Magnesia mit phosphorsaurem Natron-Ammon *) nach §. 104. 2. Sind viel Ammonsalze zugegen, so fällt die Magnesiabestimmung erheblich genauer aus, wenn man die Flüssigkeiten in einer grösseren Platin- oder auch Porzellanschale zur Trockne verdampft und die Salzmasse portionenweise in einer kleineren Platinschale glüht bis die Ammonsalze verjagt sind. Man behandelt sodann den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, erwärmt und versetzt nach dem Erkalten mit Ammon bis eben alkalisch. War genug Salmiak in Lösung, so scheidet sich kein Magnesiahydrat, wohl aber zuweilen einige Flöckchen von Kieselsäure oder Thonerde ab. Man filtrirt sie ab und fällt endlich mit Ammon und phosphorsaurem Natron-Ammon. Ist der durch Ammon entstandene Niederschlag irgend erheblich, so löst man ihn in etwas Salzsäure, verdampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, fügt Ammon zu bis alkalisch, filtrirt und fügt dies Filtrat zur Hauptlösung.

Einzig und allein auf diese Art erhält man bei dieser so ausserordentlich häufig angewandten Methode, meinen ausführlichen Versuchen

*) Dieses Fällungsmittel ist dem gewöhnlich angewandten phosphorsauren Natron vorzuziehen, vergl. Fr. Mohr, Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 36.

zufolge, wirklich gute Resultate. Ein einmaliges Fällen mit oxalsaurem Ammon kann nur dann genügen, wenn relativ kleine Magnesiamengen zugegen sind, vergl. analyt. Belege Nr. 84 *).

b. Wenn Kalk und Magnesia an Phosphorsäure gebunden sind, 37
löst man in möglichst wenig Salzsäure, fügt Ammon zu, bis ein starker Niederschlag entsteht, löst diesen durch Zusatz von Essigsäure und fällt aus dieser Lösung den Kalk durch überschüssiges oxalsaures Ammon. Da die freie Essigsäure dem Niederfallen kleiner Mengen von oxalsaurer Magnesia keineswegs vorbeugt, so enthält auch hier der Niederschlag etwas Magnesia und, da der oxalsaure Kalk in Essigsäure nicht ganz unlöslich ist, das (zur Magnesiabestimmung mit Ammon und phosphorsaurem Natron-Ammon zu fällende) Filtrat etwas Kalk, welche beiden Fehler sich einigermaassen compensiren. Bei genaueren Analysen scheidet man am besten die kleinen Reste der Magnesia und des Kalkes aus den gewogenen Niederschlägen von kohlensaurem Kalk und pyrophosphorsaurer Magnesia nachträglich ab.

7. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des salpetersauren Strontians in Aether-Alkohol gründen.*

Strontian von Kalk (nach Fr. Stromeyer). Man behandelt in einer 38
zu verschliessenden Flasche die ganz trockenen salpetersauren Salze mit absolutem Alkohol, dem man sehr zweckmässig ein gleiches Volumen Aether zufügt (H. Rose). Der ungelöst bleibende salpetersaure Strontian wird in bedecktem Trichter abfiltrirt, mit der Mischung von Alkohol und Aether ausgewaschen, in Wasser gelöst und als schwefelsaurer Strontian bestimmt (§. 102. 1.). Den Kalk fällt man aus dem Filtrat durch Schwefelsäure. — Resultate befriedigend.

8. *Indirecte Methoden.*

Strontian von Kalk. Man bestimmt beide Basen als kohlen- 39
saure Salze, sei es, dass man sie mit kohlensaurem oder mit oxalsaurem Ammon fällt (§§. 102. 103.), ermittelt alsdann die Menge der darin enthaltenen Kohlensäure und berechnet daraus die Quantität des Strontians und Kalkes nach der §. 200 angegebenen Methode. Zur Bestimmung der Kohlensäure schmelzt man am besten mit Boraxglas (§. 139. II. c.), nothwendig ist dies aber nicht, weil die mässige Weissglühhitze, welche ein gutes Gasgebläse ohne Anwendung eines Thonmantels gibt, genügt, aus dem kohlensauren Kalk wie aus dem kohlensauren Strontian alle Kohlensäure auszutreiben (F. G. Schaffgotsch **). Man fälle, wenn man

*) Weitere Versuche habe ich mitgetheilt in der Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 310. Vergl. ferner Wittstein, Zeitschr. f. anal. Chem. 2. 318, u. Cossa, das. 8. 141. — Nach Hager, das. 9. 254, ist der Niederschlag des oxalsauren Kalks in dem Falle frei von Magnesia, wenn man sofort filtrirt. Ich fürchte aber, dass alsdann häufig die Kalkfällung nicht vollständig ist.

**) Poggend. Annal. 113. 615.

diesen empfehlenswerthen Weg einschlagen will, die kohlensauren Salze
heiss, drücke sie vorsichtig im Platintiegel fest und wende dann und
wann den gesinterten Kuchen, bis nach wiederholtem Glühen das Gewicht
constant geworden. — Das Verfahren liefert, wenn nicht eine der Basen
in zu geringer Menge vorhanden ist, gute Resultate. —

Dass man die indirecte Scheidung auch mit Hülfe anderer Salze vor- 40
nehmen und sie auch zur Bestimmung des Kalkes neben Baryt oder
des Baryts neben Strontian benutzen kann, versteht sich von selbst.
Beim Austreiben der Kohlensäure aus kohlensaurem Baryt wende man
Boraxglas an (§. 139. II. c.).

Dritte Gruppe.

Thonerde, Chromoxyd.

I. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den Alkalien.

§. 155.

1. Von Ammon.

a. Von Ammonsalzen kann man Chromoxyd- und Thonerdesalze 41
durch Glühen trennen. Diese Methode ist jedoch bei Thonerde nur dann
anwendbar, wenn kein Chlor vorhanden ist (Verflüchtigung von Chlor-
aluminium). Man geht daher am sichersten, wenn man die Verbindung
mit überschüssigem kohlensaurem Natron mengt und dann glüht.

b. Man bestimmt das Ammon nach einer der in §. 99. 3. ange- 42
führten Methoden, indem man zum Austreiben des Ammoniaks Kali- oder
Natronlauge anwendet. Im Rückstande ermittelt man alsdann Chromoxyd
und Thonerde nach (43).

2. Von Kali und Natron.

a. Man fällt und bestimmt Chromoxyd und Thonerde mit Ammon 43
unter den in §. 105. a. und §. 106. 1. a. angegebenen Vorsichtsmaassregeln.
In Auflösung bleiben die Alkalien, welche durch Abdampfen und Glühen
des Rückstandes von dem entstandenen Ammonsalze befreit werden. Bei
Anwesenheit von viel Alkalisalzen empfiehlt es sich die mässig ausge-
waschenen Niederschläge in Salzsäure zu lösen und die Fällung mit Ammon
zu wiederholen.

b. Thonerde lässt sich auch sehr gut in der Art von Kali und 44
Natron trennen, dass man die salpetersauren Salze erhitzt, siehe (46).

II. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den alkalischen Erden.

§. 156.

Uebersicht:

a. Thonerde von Baryt: 45—50. u. 51.
„ „ Strontian: 45—50. u. 51.
„ „ Kalk: 45—50. u. 52. 53. 54.
„ „ Magnesia: 45—50. u. 53. 54.

b. Chromoxyd von den alkalischen Erden: 55—58.

a. Trennung der Thonerde von den alkalischen Erden.

A. Allgemeine Methoden.

Sämmtliche alkalische Erden von Thonerde.

1. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch Ammon und auf ihrer Auflöslichkeit in Natronlauge beruht.*

Man versetzt die in einer Platinschale, auch wohl in einer Porzellan- 45
schale befindliche heisse, verdünnte Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht zugegen, in ziemlicher Menge, fügt ganz allmählich, fast tropfenweise (Wrinkle*) möglichst kohlensäurefreies Ammon in mässigem Ueberschuss zu, erhitzt zum gelinden Sieden und erhält darin, bis fast kein freies Ammoniak mehr zu bemerken ist. Bekanntlich fällt unter diesen Umständen anfangs leicht etwas Magnesia, auch wohl eine kleine Menge von kohlensaurem Kalk, Baryt oder Strontian, mit der Thonerde nieder; durch das Kochen mit Salmiak lösen sich aber die mitgefällten alkalischen Erden wieder, so dass der Thonerdeniederschlag schliesslich nur eine nicht oder kaum wägbare Spur von Magnesia etc. zurückhält. Man lässt absitzen und verfährt zur Bestimmung der Thonerde genau nach §. 105. a. Bei genauen Analysen empfiehlt es sich, den Thonerdeniederschlag nach mässigem Auswaschen wieder in Salzsäure zu lösen und die Fällung durch Ammon nach Angabe zu wiederholen, um denselben möglichst rein zu erhalten. Es ist bei Trennung der Thonerde von Kalk oder Magnesia die doppelte Fällung namentlich dann erforderlich, wenn die Lösung schwefelsaure Salze enthält. Nachdem die Thonerde gewogen, schmelze man sie mit saurem schwefelsaurem Kali andauernd, löse die Schmelze in Wasser und bestimme etwa zurückbleibende Kieselsäure (welche, wenn in Glas- oder Porzellangefässen gekocht wurde, nie fehlt). Die Lösung, mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, wird öfters nicht vollkommen klar erscheinen, sondern einige Flöckchen von Magnesia (vielleicht auch Spuren von kohlensaurem Kalk, Baryt oder Strontian) erkennen lassen. Sind dieselben irgend erheblich, so filtrire man sie ab, löse sie in Salpetersäure, fälle mit Ammon, koche, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammon riecht, filtrire, verdampfe die kleine Menge Flüssigkeit in einem Platinschälchen, glühe, wäge die geringe Menge zurückbleibender Magnesia (der auch Spuren von anderen alkalischen Erden beigemengt sein können),

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 96.

ziehe sie von der Thonerde ab, löse sie in Salzsäure und füge ihre Lösung dem ursprünglichen Filtrate zu. — Zur weiteren Trennung der alkalischen Erden dampft man zunächst die sie enthaltende Flüssigkeit, nachdem man sie mit Salzsäure angesäuert hat, am besten in einer Platinschale, sonst auch wohl in einem Glaskolben oder einer Porzellanschale, ab und fügt der eingeengten und warmen Flüssigkeit nach und nach Ammon zu, bis es eben vorwaltet. Hierdurch entsteht zuweilen noch ein kleiner Niederschlag von Thonerde, welchen man abfiltrirt, auswäscht und zugleich mit dem Hauptniederschlage wägt. Im Filtrate bestimmt man die alkalischen Erden nach §. 154. —

Anstatt der angegebenen Art, die Thonerde zu fällen, kann auch folgende gewählt werden. Man versetzt die kochend heisse Lösung mit Ammoniak in mässigem Ueberschuss, kocht etwa 2 Minuten lang, setzt Essigsäure zu bis zu deutlich saurer Reaction, erhitzt wieder einige Minuten, fügt wieder Ammon zu bis sehr schwach alkalisch und verfährt dann wie oben *).

2. *Methode, welche auf der ungleichen Zersetzbarkeit der salpetersauren Salze in mässiger Hitze beruht*, nach Deville **).

Diese einfache und empfehlenswerthe Methode setzt voraus, dass die 46
Basen als reine salpetersaure Salze vorhanden sind. Man verdampft in einer mit einem Deckel versehenen Platinschale zur Trockne und erhitzt gradweise im Sand- oder Luftbade, am besten aber auf einer dicken Eisenscheibe, die eine der Platinschale entsprechende Vertiefung und eine zweite mit Messingspänen gefüllte hat, in welche letztere das Thermometer eingesenkt wird (vergl. Seite 64. Fig. 42), bis ungefähr zu 200 bis zu 250° C. so lange, bis ein mit Ammon befeuchtetes Stäbchen keine Entwickelung von Salpetersäuredämpfen mehr anzeigt. Man kann auch ohne Gefahr so lange erhitzen, bis sich einige Dämpfe von salpetriger Säure bilden. — Der Rückstand besteht aus Thonerde, salpetersaurem Baryt, Strontian und Kalk, salpetersaurer und basisch salpetersaurer Magnesia.

Man befeuchtet die Masse mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon und erhitzt gelinde (nicht bis zum völligen Verdampfen des Wassers). Diese Operation wiederholt man, bis keine Ammoniakentwickelung mehr wahrnehmbar ist. (Die in Wasser unlösliche basisch-salpetersaure Magnesia löst sich in dem salpetersauren Ammon unter Ammoniakentwickelung als neutrale salpetersaure Magnesia.) Man setzt Wasser zu und lässt bei gelinder Wärme digeriren.

Wenn das salpetersaure Ammon nur unmerkliche Mengen von Ammoniak erzeugte, muss man heisses Wasser in die Schale giessen, umrühren und einen Tropfen verdünntes Ammon zusetzen. Hierdurch darf keine Trübung in der Flüssigkeit entstehen. Entstände

*) Handb. der anal. Chem. v. H. Rose, 6. Aufl. von Finkener, II. 647.
**) Journ. f. prakt. Chem. 1853. 60. 9.

eine, so wäre dies ein Beweis, dass das Erhitzen der Nitrate nicht lange genug fortgesetzt worden ist. Man müsste in letzterem Falle den Inhalt der Schale wieder verdampfen und aufs Neue erhitzen.

Die Thonerde bleibt ungelöst in Form einer körnigen dichten Substanz. Man decantirt nach der Digestion und wäscht mit siedendem Wasser aus, glüht stark in dem nämlichen Gefässe, worin die Trennung geschah, und wägt. Nach dem Wägen prüft man die Thonerde auf ihre Reinheit wie in (45). Die alkalischen Erden trennt man nach §. 154. — Auf dieselbe Art lässt sich die Thonerde auch von Kali und Natron scheiden (44).

3. *Methode, bei welcher die in 1. und 2. beschriebenen Verfahrungsweisen gemeinsam zur Anwendung kommen.*

Man fällt die Thonerde wie in (45), wäscht sie auf gleiche Weise 47
aus, behandelt sie noch feucht mit Salpetersäure und verfährt nach (46), um die kleine Menge mit gefällter Magnesia etc. zu entfernen, vereinigt die so erhaltene Lösung mit der Hauptlösung der alkalischen Erden und behandelt die Flüssigkeit nach (45). — Dieses Verfahren ist, wie man sieht, auch bei Chlormetallen anwendbar und zuweilen empfehlenswerth.

4. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch essigsaures oder ameisensaures Natron in Siedhitze beruht.*

Verfahren wie bei Trennung des Eisenoxyds von den alkalischen 48
Erden. Die Methode wird namentlich angewandt, wenn Thonerde und Eisenoxyd zugleich von alkalischen Erden getrennt werden sollen. In der Regel ist die Fällung der Thonerde keine ganz vollständige, so dass man genöthigt ist, aus dem Filtrate den gelöst gebliebenen Thonerderest nach (45) auszufällen.

5. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch bernsteinsaures Ammon beruht.*

Verfahren wie bei Fällung des Eisenoxyds durch bernsteinsaures 49
Ammon (§. 159); ist namentlich anwendbar, wenn Thonerde und Eisenoxyd zugleich von alkalischen Erden zu trennen sind. Das Filtrat ist wie in (48) zu prüfen.

6. *Methode, welche auf der Bildung löslichen Thonerdealkalis auf trockenem Wege beruht.*

Verfahren siehe §. 161. 50

B. Specielle Methoden.

Einzelne alkalische Erden von Thonerde.

1. *Methoden, welche auf der Fällbarkeit einzelner Salze der alkalischen Erden beruhen.*

a. Baryt und Strontian von Thonerde. Man fällt mit 51
Schwefelsäure den Baryt und Strontian (§§. 101 und 102), im Filtrat die Thonerde nach §. 105. a. Diese Methode ist besonders bei Baryt empfehlenswerth. Der schwefelsaure Baryt ist bei genauen Analysen wie in (12) zu reinigen.

b. Kalk von Thonerde. Man setzt zur Auflösung Ammon, bis 52
eben ein bleibender Niederschlag entsteht, fügt Essigsäure zu, bis er sich wieder gelöst hat, dann etwas essigsaures Ammon und zuletzt *oxalsaures Ammon* im geringen Ueberschuss (§. 103. 2. b. β.), filtrirt, nach dem Absitzen in der Kälte, den kleesauren Kalk ab und fällt die Thonerde nach §. 105. a., vergl. auch §. 161. 4. b.

c. Magnesia und kleine Mengen von Kalk von Thonerde. 53
Man versetzt mit etwas Weinsteinsäure, übersättigt mit Ammon und fällt aus der klaren Flüssigkeit (bei Anwesenheit einer genügenden Menge Thonerde wird kein weinsteinsaurer Kalk gefällt) zuerst den Kalk durch oxalsaures Ammon, dann die Magnesia durch phosphorsaures Natron-Ammon. Soll im Filtrate die Thonerde bestimmt werden, so muss man es unter Zusatz von kohlensaurem Natron und Salpeter zur Trockne verdampfen, den Rückstand glühen, mit Wasser aufweichen, in Salzsäure lösen (nicht in der Platinschale) und die Thonerde durch Ammon fällen. — Die phosphorsaure Ammon-Magnesia, welche basisch weinsaure Magnesia enthalten kann, ist in Salzsäure zu lösen, wieder — unter Zusatz von etwas phosphorsaurem Natron-Ammon — mit Ammon zu fällen, dann erst zu glühen und zu wägen.

2. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch kohlensauren Baryt beruht.*

Thonerde von Magnesia und kleineren Mengen von Kalk. 54
Man versetzt die in einem Kolben befindliche schwach saure, verdünnte Flüssigkeit mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryt in mässigem Ueberschuss, lässt den verstopften Kolben in der Kälte so lange stehen, bis sich das Thonerdehydrat abgesetzt hat, decantirt drei Mal, filtrirt dann und bestimmt im Niederschlag die Thonerde nach (51), im Filtrat scheidet man zunächst den Baryt durch Schwefelsäure ab (30), und trennt dann Kalk und Magnesia nach §. 154.

b. Trennung des Chromoxyds von den alkalischen Erden.

1. Handelt es sich darum, die sämmtlichen alkalischen Erden gleichzeitig von dem Chromoxyd zu trennen, so führt man am

besten das Chromoxyd in Chromsäure über. Es lässt sich dies auf trockenem wie auf nassem Wege erreichen.

a. *Trockener Weg.* Man vermischt die gepulverte Substanz mit 55
etwa dem 8fachen Gewichte eines Gemenges von 2 Thln. kohlensauren Natrons und 1 Thl. Salpeters und erhitzt in einem Platintiegel zum Schmelzen. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit heissem Wasser löst sich das Chrom als chromsaures Alkali (in dem es nach §. 130 zu bestimmen ist), im Rückstande bleiben die alkalischen Erden im kohlensauren oder auch (Magnesia) kaustischen Zustande. Ist der Rückstand nicht ganz weiss, so entzieht man ihm einen Rest von Chromsäure durch Auskochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron.

b. *Methoden auf nassem Wege* (nur zur Trennung des Chroms 56
von Baryt, Strontian und Kalk geeignet).

α. Man neutralisirt die saure das Chromoxyd und die alkalischen Erden enthaltende Lösung mit kohlensaurem Natron fast, fügt essigsaures Natron im Ueberschusse zu und leitet Chlor unter Erhitzen ein, wobei man durch zeitweisen Zusatz von kohlensaurem Natron die Lösung fast neutral erhält. Ist alles Chromoxyd in Chromsäure übergeführt, so fällt man die Lösung mit kohlensaurem Natron unter Erhitzen und verfährt im Uebrigen wie in (55) (Gibbs*). Statt des Chlors kann man auch Brom verwenden, doch geht die Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure bei blossem Zusatz von Bromwasser langsam.

β. Man neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Natron, fügt unterchlorigsaures Natron hinzu und erhitzt, nöthigenfalls unter weiterem Zusatz von unterchlorigsaurem Natron, bis alles Chrom in Chromsäure übergegangen ist. Man fügt alsdann nochmals kohlensaures Natron zu, erhitzt, giesst die gelbe Lösung durch ein Filter ab, kocht den Rückstand neuerdings mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und verfährt dann wie in (55).

2. Chromoxyd von Baryt, Strontian und Kalk. Man fällt 57
zur Abscheidung des Baryts und Strontians die mässig saure, heisse verdünnte Lösung mit Schwefelsäure, fügt — nach dem Erkalten — sofern Strontian zugegen, zur Flüssigkeit Weingeist, und filtrirt nach dem Absitzen die schwefelsauren alkalischen Erden von der das Chromoxyd enthaltenden Lösung ab. — Durch Ammon lässt sich Chromoxyd nicht von den alkalischen Erden trennen, indem — auch bei Abschluss aller Kohlensäure — Antheile der letzteren, mit dem Chromoxyd verbunden, niederfallen. — Kalk kann aus Lösungen, welche Chromoxydsalze enthalten, durch oxalsaures Ammon nicht vollständig gefällt werden; wohl aber durch Schwefelsäure und Alkohol (§. 103. 1).

3. Chromoxyd kann von Magnesia und kleinen Mengen von Kalk 58
auch mittelst kohlensauren Baryts getrennt werden. Verfahren wie in (54).

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 328.

III. Trennung des Chromoxyds von der Thonerde*).

§. 157.

a. Man schmelzt die Oxyde mit dem doppelten Gewichte salpetersauren Kalis und dem vierfachen an kohlensaurem Natron in einem Platintiegel, behandelt die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser, spült Alles aus dem Platintiegel in eine Porzellanschale oder ein Becherglas, setzt ziemlich viel chlorsaures Kali hinzu, übersättigt schwach mit Chlorwasserstoffsäure, dampft zur Syrupconsistenz ein und fügt während des Eindampfens portionenweise noch mehr chlorsaures Kali zu, um die freie Salzsäure wegzuschaffen. Man verdünnt jetzt mit Wasser und trennt Chromsäure und Thonerde nach §. 130. II. c. α. — Unterlässt man das Eindampfen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so wird durch die in der Flüssigkeit enthaltene salpetrige Säure ein Theil der Chromsäure reducirt, und es fällt somit bei Zusatz von Ammon mit dem Thonerdehydrat Chromoxydhydrat nieder (Dexter**). 59

b. Man bringt die Oxyde in salzsaure Lösung, versetzt mit Natronlauge oder Kalilauge in genügendem Ueberschuss und sättigt die klare grüne Lösung mit Chlorgas. Hierdurch wird das Chromoxyd in chromsaures Alkali verwandelt und die Thonerde theilweise abgeschieden. Wenn die Flüssigkeit rein gelb geworden ist, erwärmt man zur Entfernung des überschüssigen Chlors, versetzt und digerirt alsdann zur Zerstörung der unterchlorigen Säure und zur Ausfällung noch gelöster Thonerde mit kohlensaurem Ammon und verfährt alsdann nach §. 130. II. c. α. (Wöhler***). 60

c. Man neutralisirt die saure Lösung fast mit kohlensaurem Natron, fügt essigsaures Natron im Ueberschuss zu, leitet Chlor ein oder setzt Brom zu und erhitzt. Das Chromoxyd geht auch bei dieser Art der Behandlung leicht in Chromsäure über, namentlich wenn man von Zeit zu Zeit etwas kohlensaures Natron zusetzt, um die Flüssigkeit fast neutral zu erhalten. Sobald alles Chromoxyd in Chromsäure übergegangen, trennt man die Thonerde von der Chromsäure nach §. 130. II. c. α. (Gibbs†). 61

*) Die Trennung der Thonerde von der Titansäure wird im speciellen Theile bei der Analyse der Silicate besprochen werden. **) Pogg. Annal. 89. 142.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 121. †) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 327.

Vierte Gruppe.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd, (Uranoxyd).

I. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den Alkalien.

§. 158.

A. Allgemeine Methoden.

1. Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von Ammon. 62
Man verfährt wie bei der Trennung des Chromoxyds und der Thonerde von Ammon, §. 155 (41). Man hat dabei zu beachten, dass die Oxyde der vierten Gruppe, mit Salmiak geglüht, sich folgendermaassen verhalten. Eisenoxyd wird zum Theil als Chlorid verflüchtigt, Manganoxyde verwandeln sich unter Verflüchtigung von etwas Manganchlorür *) in oxydulhaltiges Manganchlorür, Nickel- und Kobaltoxyde gehen, ohne dass sich Antheile derselben als Chlormetalle verflüchtigen **), in regulinische Metalle über, Zinkoxyd verflüchtigt sich als Chlormetall. — Man wird daher beim Erhitzen am besten, wenigstens in der Regel, kohlensaures Natron zusetzen. — Das Ammon ist in einer besonderen Portion zu bestimmen.

2. Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von Kali und Natron. 63
Man versetzt die in einem Kolben befindliche Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht in genügender Menge vorhanden ist, dann mit Ammon bis neutral oder schwach alkalisch, endlich mit gelblichem, mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Schwefelammonium, füllt den Kolben fast ganz mit Wasser voll, verstopft ihn, lässt die gefällten Schwefelmetalle sich absetzen und filtrirt sie alsdann von der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit ab. Bei der Ausführung hat man die bei den betreffenden Metallen (§. 108 bis §. 113) angegebenen Vorsichtsmaassregeln wohl zu beachten ***). Sollte das Filtrat dessen ungeachtet bräunlich sein, so säuere man es mit Essigsäure an, leite Schwefelwasserstoff ein, erhitze und filtrire die geringe Menge des sich dann noch abscheidenden Schwefelnickels ab. Im einen wie im anderen Falle wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, der Schwefel erforderlichen Falls abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht, der Rückstand zur Entfernung der Ammonsalze geglüht und die Alkalien nach den §. 152 angeführten Methoden bestimmt.

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 424. **) Daselbst 12. 73.

***) Zum Behuf der Trennung des Mangans von den Alkalien kann man auch nach §. 109. 2. b. operiren und zur Scheidung des Nickels und Kobalts von den Alkalien lassen sich die Metalle auch nach der (66) angegebenen Weise — unter Ersatz des essigsauren Natrons durch essigsaures Ammon — fällen.

B. Specielle Methoden.

1. Zinkoxyd von Kali und Natron, durch Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff aus der Lösung der essigsauren Salze siehe (87). 64

2. Nickeloxydul und Kobaltoxydul von den Alkalien, durch Glühen der Chlormetalle im Wasserstoffstrom und Behandeln des Rückstandes mit Wasser, — durch Ausfällen der Alkalien als Kieselfluormetalle (§. 97. 5) (Stolba *), bei Natron weniger gut als bei Kali anwendbar.

3. Eisenoxyd von Kali und Natron, durch Ausfällen des Eisenoxyds mit Ammon oder Erhitzen der salpetersauren Salze (vergl. 45 u. 46).

4. Manganoxydul von den Alkalien. Man versetzt die neutrale 65
oder schwach saure Lösung mit Chlorammonium und fällt das Mangan durch eine in geringem Ueberschuss zuzusetzende Lösung von kohlensaurem Ammon als weisses kohlensaures Manganoxydul. Nachdem sich der Niederschlag an einem warmen Orte abgesetzt hat, filtrirt man ihn durch ein dichtes Filter ab, wäscht ihn mit heissem Wasser aus und führt ihn durch Glühen an der Luft in Manganoxyduloxyd über (H. Tamm **), im Filtrate trennt man die Alkalien von den Ammonsalzen durch gelindes Glühen. — Die zur Trennung des Mangans von den Alkalien vorgeschlagenen Methoden, bei denen jenes als Hyperoxydhydrat abgeschieden wird, sind zu vermeiden, weil das Manganhyperoxydhydrat alkalihaltig bleibt ***).

II. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen Erden.

§. 159.

Uebersicht:

Zinkoxyd von Baryt und Strontian: 66. 67. 68. 73, von Kalk: 66. 68. 73, von Magnesia: 66. 68.

Manganoxydul von Baryt und Strontian: 66. 67. 70. 71. 72, — von Kalk und Magnesia: 66. 70. 71. 72, —

Nickel- und Kobaltoxydul von Baryt und Strontian: 66. 67. 73. 75, — von Kalk: 66. 73. 75, — von Magnesia: 66. 74.

Eisenoxyd von Baryt und Strontian: 66. 67. 69, — von Kalk und Magnesia: 66. 69.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen 66
Erden. Man fällt nach Zusatz von Salmiak (und, wenn sauer, Ammon) mit Schwefelammonium wie in (63). Man sehe darauf, dass das Schwefelammonium völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, frei von kohlensaurem und schwefelsaurem Ammon und etwas gelb sei, und wende es in genügendem Ueberschuss an. Der Niederschlag ist nach längerem Absitzen im verstopften Kolben mit Wasser, dem man etwas Schwefelammonium

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 100.
) Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 425. *) Daselbst 11. 298.

zugesetzt hat, rasch und soweit thunlich bei Luftabschluss auszuwaschen. — Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, erhitzt, filtrirt den Schwefel ab und trennt die alkalischen Erden nach §. 154. — Sollte das Filtrat durch etwas gelöstes Schwefelnickel bräunlich sein, so säuert man es statt mit Salzsäure mit Essigsäure an, setzt wohl auch noch essigsaures Natron oder essigsaures Ammon zu, leitet Schwefelwasserstoff ein, erhitzt und filtrirt.

Sind die alkalischen Erden in grösserer Menge zugegen, so ist es rathsam, den etwas ausgewaschenen Niederschlag nochmals mit Salzsäure zu behandeln (völliges Lösen ist bei Anwesenheit von Nickel oder Kobalt nicht erforderlich), die Lösung längere Zeit zu erwärmen und sie nochmals auf gleiche Art zu fällen. Handelt es sich nur um Abscheidung von Nickel und Kobalt, so kann man auch nach Zusatz des Schwefelammoniums mit Essigsäure ansäuern, essigsaures Natron zusetzen, unter Erhitzen Schwefelwasserstoff einleiten und filtriren; doch muss man sich immer durch nochmaligen Zusatz von Schwefelammonium zum Filtrate überzeugen, ob auch alles Nickel und Kobalt ausgefällt ist (vergl. 90).

Bei Trennung des Mangans von den alkalischen Erden kann auch die in §. 109. 2. b. beschriebene Methode der Fällung angewandt werden, doch ist auch bei dieser Methode doppelte Ausfällung anzurathen.

B. Specielle Methoden.

1. Baryt und Strontian von sämmtlichen Oxyden der vierten Gruppe. Man fällt aus der schwach sauren Lösung den Baryt und Strontian mit Schwefelsäure (§. 101 und 102), der schwefelsaure Baryt ist anfangs mit Wasser auszuwaschen, welches durch Salzsäure angesäuert ist. Aber auch so beugt man dem Umstande, dass derselbe eisenhaltig bleibt, nicht immer vor. Die schwefelsauren alkalischen Erden sind daher stets nach dem Wägen zu prüfen, ob sie auch frei von Eisen etc. sind. 67

2. Zinkoxyd von den alkalischen Erden. 68

a. Man verwandelt die Basen in essigsaure Salze und fällt aus der Lösung das Zink nach §. 108. 1. b.

b. Man verdampft die Lösung der Chlormetalle mit überschüssigem Chlorammonium, glüht den Rückstand und wiederholt nöthigenfalls die Operation. Das Zink verflüchtigt sich vollständig als Chlorzink, die alkalischen Erden bleiben zurück.

3. Eisenoxyd von den alkalischen Erden. 69

a. Man versetzt die etwas saure Lösung mit einer nicht zu geringen Menge Salmiak, erhitzt zum Sieden, fügt Ammon im geringen Ueberschuss zu, kocht, bis dessen Ueberschuss fast ganz verjagt ist, und filtrirt. Die Lösung ist frei von Eisen, der Niederschlag ist frei von Kalk, Baryt und Strontian, enthält aber eine sehr kleine Spur von Magnesia (H. Rose *). Bei ge-

*) Pogg. Annal. 110. 300.

nauen Analysen ist es anzurathen, das mässig ausgewaschene Eisenoxydhydrat wieder in Salzsäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen.

b. Man fällt das Eisenoxyd als basisch essigsaures oder ameisensaures Salz, vergl. (84) und (85). Gute und häufig anwendbare Methode.

c. Man fällt das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammon (86).

d. Man zersetzt die salpetersauren Salze durch Hitze (46). Gute Methode, vergl. auch Latschinow *).

e. Man fällt die verdünnte, schwach saure Lösung mit kohlensaurem Baryt und filtrirt nach kurzem Digeriren in der Kälte ab (54); nur bei Trennung des Eisenoxyds von Kalk und namentlich von Magnesia anwendbar.

4. Manganoxydul von den alkalischen Erden.

a. *Methoden, welche sich auf die Abscheidung des Mangans als Oxyd oder Hyperoxyd gründen.*

α. Die Methoden von Gibbs**), Schiel***), H. Rose†) u. A., bei denen das Mangan durch Bleihyperoxyd, durch Einleiten von Chlorgas in die mit essigsaurem Natron versetzte Lösung oder durch Brom als Manganhyperoxydhydrat gefällt wird und welche in der vorigen Auflage ausführlich beschrieben sind, verdienen keine Empfehlung, weil stets merkliche Antheile der alkalischen Erden mit dem Manganhyperoxydhydrat niederfallen. Vergl. auch R. Finkener ††), der dieselben Erfahrungen gemacht hat. Nach Gibbs †††) lässt sich der Fehler durch doppelte Fällung verbessern. Da aber der Niederschlag in der Regel auch alkalihaltig ist §), also durch directes Glühen nicht in einen zur Wägung geeigneten Zustand übergeführt werden kann, so wird man selten veranlasst sein, von diesen Methoden Gebrauch zu machen. 70

β. Nach Deville §§). Die Basen müssen als Nitrate vorhanden sein. Man erhitzt in einer bedeckten Platinschale auf 200° bis 250° C., bis alle Bildung von Dämpfen aufhört und die Masse schwarz geworden, und verfährt im Uebrigen nach (46). — Unter dem Einflusse einer kleinen Menge organischer Substanz oder auch einer zu starken Hitze können sich Antheile von Manganhyperoxyd reduciren und in salpetersaurem Ammon lösen, daher die Lösung stets auf Mangan zu prüfen ist. Der Niederschlag ist nach meinen Erfahrungen nicht völlig frei von alkalischen Erden. 71

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 213. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 54. ***) Sillim. Journ. 15. 275. †) Pogg. Ann. 110. 305. ††) Handb. d. anal. Chem. v. H. Rose, 6. Aufl. v. R. Finkener II. 925. †††) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 331. §) Daselbst 11. 298. §§) Journ. f. prakt. Chem. 60. 11.

b. *Methoden, welche sich auf die volumetrische Bestimmung des Mangans gründen*, nach Bunsen und Krieger *).

α. Mangan von Magnesia. Man fällt mit Natronlauge (§. 109. 1. b.). Der wohl ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen. Wenn die Menge der Magnesia genügend ist, hat der Rückstand die Formel 72

$$Mn_2O_3, MgO + xMgO.$$

Man behandelt eine gewogene Probe nach S. 477, findet so die Menge des Mangans (1 Aeq. Chlor, beziehungsweise 1 Aeq. in Freiheit gesetztes Jod, entspricht 1 Aeq. Mn_2O_3) und aus der Differenz die der Magnesia. —

β. Von *Baryt* und *Strontian*. Man fällt mit kohlensaurem Natron (§. 109. 1. a.). Der geglühte Niederschlag hat die Formel

$$Mn_2O_3, BaO + xBaO, CO_2.$$

Man behandelt eine Probe wie in α. und findet so die Menge des Mangans. Die des kohlensauren Baryts ergibt sich, wenn man das Manganoxyd abzieht von dem gewogenen Niederschlag und zu der Differenz so viel Kohlensäure zuzählt, als durch das Manganoxyd ausgetrieben worden ist, d. h. für je 1 Aeq. Mn_2O_3 1 Aeq. CO_2.

γ. Von Kalk. Man verfährt wie bei Baryt und Strontian angegeben, befeuchtet aber nach dem Glühen wiederholt mit kohlensaurem Ammon, trocknet ein und glüht gelinde, bis das Gewicht constant bleibt. Bei Kalk ist es jedoch mehr zu empfehlen, den Niederschlag über dem Gebläse zu glühen, bis der Kalk kaustisch ist.

NB. Diese Art der volumetrischen Bestimmung des Mangans setzt voraus, dass mehr als 1 Aeq. MgO, CaO etc. auf je 1 Aeq. Mn_2O_3 vorhanden ist, denn im anderen Falle enthält der Rückstand neben Mn_2O_3 auch Mn_2O_3, MnO. — Um auch in diesem Falle die Methode anwenden zu können, löst man, nach Krieger, eine Probe des gewogenen Niederschlages auf, setzt die Hälfte ihres Gewichtes Zinkoxyd zu, fällt mit kohlensaurem Natron, bestimmt die Menge des Niederschlages nach längerem Glühen an der Luft und wendet den so erhaltenen Rückstand oder einen aliquoten Theil desselben zur volumetrischen Bestimmung an. In diesem ist nun alles Mangan als Mn_2O_3 enthalten. — Man erkennt, dass hierdurch die Methode sehr umständlich wird.

Bei Anwendung der in (72) besprochenen Bestimmungen muss man stets beachten, dass die durch Natronlauge oder kohlensaures Natron bewirkte Fällung des Mangans nur dann eine vollständige ist, wenn man die in §. 109. 1. a. u. b. gegebenen Vorschriften genau beachtet, sowie dass die Niederschläge nur dann alkalifrei erhalten werden, wenn man sie nach dem Glühen nochmals mit siedendem Wasser auszieht.

*) Annal. d. Chem. und Pharm. 87. 268.

5. **Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd von Baryt, Strontian und Kalk.** Man versetzt mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, fügt Cyankalium zu, erwärmt sehr gelinde, bis alles gefällte kohlensaure Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd wieder in Lösung ist, und filtrirt die kohlensauren alkalischen Erden von der Lösung der Cyanmetalle in Cyankalium ab. Erstere werden in verdünnter Salzsäure gelöst und nach §. 154 getrennt, letztere scheidet man nach §. 160 (Haidlen und Fresenius *). 73

6. **Kobalt- und Nickeloxydul von Magnesia.** Man fällt die Lösung durch eine Mischung von unterchlorigsaurer Kali- und Aetzkalilösung. Den Niederschlag, welcher aus Nickeloxydhydrat, Kobaltoxydhydrat und Magnesiahydrat besteht, digerirt man nach völligem Auswaschen noch feucht bei 30° bis 40° C. mit einer überschüssigen Lösung von Quecksilberchlorid. Dabei bildet sich ein Doppelsalz von $MgCl + 3\,HgCl$ und die Magnesia wird aufgelöst, während eine entsprechende Quantität von basischem Quecksilberchlorid ausgefällt wird (Ullgren **). Die Lösung und das Waschwasser dampft man unter Zusatz von reinem Quecksilberoxyd ein und bestimmt die Magnesia nach §. 104. 3. b. — Die Oxyde des Nickels und Kobalts werden zur Abscheidung des Quecksilbers geglüht und auf unten anzugebende Weise geschieden. 74

7. **Kobalt- und Nickeloxydul von Baryt, Strontian, Kalk.** Man glüht die Chlormetalle in Wasserstoffgas und trennt das reducirte Kobalt und Nickel von Chlorbaryum etc. durch Behandeln mit Wasser. 75

III. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von denen der dritten Gruppe und von einander.

§. 160.

Uebersicht:

Thonerde von . . .	Zinkoxyd:	76. 77. 85. 86. 87. 97.
„ „	Manganoxydul:	76. 77. 78. 85. 86. 108.
„ „	Nickeloxydul und Kobaltoxydul:	76. 77. 80. 85. 86. 97.
„ „	Eisenoxydul:	76. 77. 78. 85.
„ „	Eisenoxyd:	77. 78. 84. 91. 92. 104.
Chromoxyd von . .	Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydul:	76. 77. 93. 94.
„ „	Eisenoxyd:	77. 91. 93. 94.
Zinkoxyd von . . .	Thonerde:	76. 77. 85. 86. 87. 97.
„ „	Chromoxyd:	76. 77. 93. 94.
„ „	Manganoxydul:	81. 87. 88. 109.
„ „	Nickeloxydul:	88. 100. 101. 102.
„ „	Kobaltoxydul:	88. 96. 99. 101. 102.
„ „	Eisenoxyd:	76. 82. 85. 86. 103. 106.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 140. **) Berzelius' Jahresber. 21. 146.

Manganoxydul von Thonerde: 76. 77. 78. 85. 86. 108.
" " Chromoxyd: 76. 77. 93. 94.
" " Zinkoxyd: 81. 87. 88. 109.
" " Nickeloxydul: 81. 89. 90. 101.
" " Kobaltoxydul: 89. 90. 96. 101.
" " Eisenoxyd: 76. 82. 85. 86. 108.
Nickeloxydul von Thonerde: 76. 77. 80. 85. 86. 97.
" " Chromoxyd: 76. 77. 93. 94.
" " Zinkoxyd: 88. 100. 101. 102.
" " Manganoxydul: 81. 89. 90. 101.
" " Kobaltoxydul: 95. 96. 98. 110.
" " Eisenoxyd: 76. 80. 82. 85. 86. 89. 106.
Kobaltoxydul von Thonerde: 76. 77. 80. 85. 86. 97.
" " Chromoxyd: 76. 77. 93. 94.
" " Zinkoxyd: 88. 96. 99. 101. 102.
" " Manganoxydul: 89. 90. 96. 101.
" " Nickeloxydul: 95. 96. 98. 110.
" " Eisenoxyd: 76. 80. 82. 85. 86. 89. 106.
Eisenoxydul von Thonerde: 76. 77. 78. 85.
" " Chromoxyd: 76. 77. 93. 94.
" " Eisenoxyd: 76. 83. 85. 105. 107. 111.
Eisenoxyd von Thonerde: 77. 78. 84. 91. 92. 104.
" " Chromoxyd: 77. 91. 93. 94.
" " Zinkoxyd: 76. 82. 85. 86. 103. 106.
" " Manganoxydul: 76. 82. 85. 86. 108.
" " Nickeloxydul: 76. 80. 82. 85. 86. 89. 106.
" " Kobaltoxydul: 76. 80. 82. 85. 86. 89. 106.
" " Eisenoxydul: 76. 83. 85. 105. 107. 111.

A. Allgemeine Methoden.

1. *Methode, welche auf der Fällbarkeit einiger Oxyde durch kohlensauren Baryt beruht*

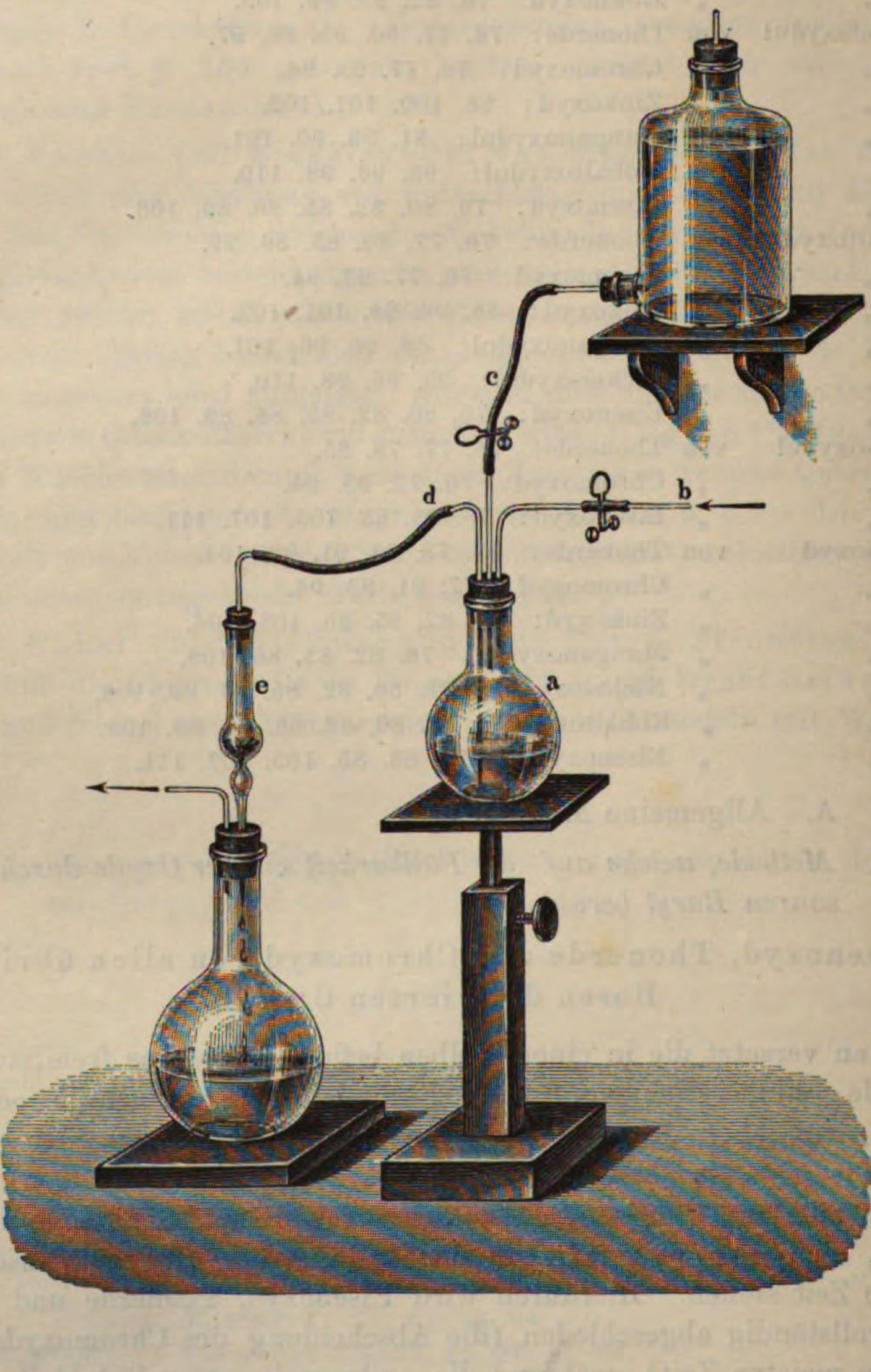
Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd von allen übrigen Basen der vierten Gruppe.

76 Man versetzt die in einem Kolben befindliche, etwas freie Säure enthaltende, hinlänglich verdünnte Lösung der Chlormetalle oder Nitrate, nicht aber der Sulfate (ist viel freie Säure zugegen, sättigt man den grössten Theil derselben mit kohlensaurem Natron) mit in Wasser fein aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryt in mässigem Ueberschuss, verstopft und lässt in der Kälte unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen. Hierdurch wird Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd vollständig abgeschieden (die Abscheidung des Chromoxyds erfordert am meisten Zeit), während die anderen Basen gelöst bleiben; nur von Kobalt- und Nickeloxydul schlagen sich meist Spuren mit nieder, welchem Uebelstande sich aber, wenigstens was Nickel betrifft, durch Zusatz von Salmiak zu der zu fällenden Flüssigkeit vorbeugen lässt (Schwarzenberg*). Man decantirt, rührt mit kaltem Wasser auf,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 216.

lässt absitzen, decantirt nochmals, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält ausser den gefällten Oxyden kohlensauren Baryt, das Filtrat ausser den nicht gefällten Oxyden ein Barytsalz. —

Fig. 106.



Sollte Eisenoxydul zugegen gewesen sein, und man die Absicht hegen, dies auf die genannte Art von Eisenoxyd etc. zu trennen, so muss während der ganzen Operation die Luft abgeschlossen werden. Man nimmt alsdann die Auflösung der Substanz, die Fällung, wie das Auswaschen durch Decantation, in einem Kolben (*a* Fig. 106) vor, durch welchen man Kohlensäure leitet (*b*). Das Nachfüllen des ausgekochten und unter Ein-

leiten von Kohlensäure erkalteten Auswaschwassers geschieht durch *c*, das Ablassen durch eine im Stopfen verschiebbare Röhre (*d*), welche beide, mit Talg bestrichen, luftdicht im Stopfen eingepasst sind. Die ablaufende vom Niederschlag durch Decantation möglichst vollständig getrennte Flüssigkeit lässt man durch das Asbestfilter (*e*) gehen. — Man erkennt, dass das Auslaufen der Flüssigkeit durch *d* durch den Druck der Kohlensäure zu bewirken ist, worauf bei Construction des Kohlensäure-Entwickelungsapparates Rücksicht genommen werden muss. Stellt man *e* genügend tief, wirkt *d* — einmal gefällt — als Heber.

2. *Methode, welche auf der Ausfällung der Oxyde der vierten Gruppe durch Schwefelnatrium, beziehungsweise Schwefelammonium, aus durch Weinsteinsäure vermittelter alkalischer Lösung beruht.*

Thonerde und Chromoxyd von den Oxyden der vierten 77
Gruppe. Man versetzt die Lösung mit reinem neutralem weinsteinsaurem Kali *), dann mit reiner Natron- oder Kalilauge, bis die Flüssigkeit wieder klar ist **), fügt Schwefelnatrium zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr grünlich oder bräunlich gefärbt erscheint, decantirt, rührt den Niederschlag mit schwefelnatriumhaltigem Wasser auf, decantirt nochmals, bringt nun den alle Metalle der vierten Gruppe enthaltenden Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit schwefelnatriumhaltigem Wasser aus und trennt im Niederschlage die Metalle nach B. — Das Filtrat verdampft man unter Zusatz von salpetersaurem Kali zur Trockne, schmelzt den Rückstand in einer Platinschale und trennt die Thonerde von der erzeugten Chromsäure nach §. 157. — Handelt es sich nur um die Trennung der Thonerde von den Oxyden der vierten Gruppe, so ist es vorzuziehen, die Flüssigkeit nach Zusatz von weinsteinsaurem Kali mit Ammon zu übersättigen und die in einem Kolben befindliche Lösung nach Zusatz von Salmiak mit Schwefelammonium zu fällen. Nach vollständigem Absitzen wird filtrirt und der Niederschlag mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat verdampft man in einer Platinschale unter Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Natron und etwas salpetersaurem Kali zur Trockne, schmelzt und bestimmt im Rückstand die Thonerde.

B. Speciellere Methoden.

1. *Methoden, welche auf der Löslichkeit der Thonerde in ätzenden Alkalien beruhen.*

a. Thonerde von Eisenoxyd- und -Oxydul und kleinen 78
Mengen von Manganoxydul (nicht aber von Nickel- und Kobalt-

*) Man erhält dasselbe leicht durch Auflösen von reinem saurem weinsteinsaurem Kali in reiner Kalilauge. Das saure weinsteinsaure Kali verdient den Vorzug vor der Weinsteinsäure, weil diese oft thonerdehaltig ist.

**) Chromoxyd und Zinkoxyd können zusammen nicht in alkalische Lösung gebracht werden (Chancel, Compt. rend. 43. 927; — Journ. f. prakt. Chem. 70. 378).

oxydul). Man versetzt die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Natron oder mit reiner Kalilauge, bis der grösste Theil der freien Säure abgestumpft ist und giesst die so vorbereitete Flüssigkeit nach und nach und unter Umrühren in fast zum Sieden erhitzte überschüssige reine Kalilauge, welche sich in einer Platin- oder Silberschale, weniger gut in einer Porzellanschale, aber auf keinen Fall in einem Glasgefässe befindet. Es scheidet sich alsdann das Eisen, wenn es als Chlorid in Lösung war, als Oxydhydrat aus, während die Thonerde als Thonerdealkali gelöst erhalten wird. Da sich Eisenoxyduloxydhydrat besser auswäscht als Oxydhydrat, so ist es bei Anwesenheit grösserer Eisenmengen zweckmässig, einen Theil des Eisenchlorids durch Erhitzen mit vorsichtig zugesetztem schwefligsaurem Natron zu reduciren, so dass man beim Eintröpfeln der Flüssigkeit in die siedende Kalilauge einen schwarzen körnigen Niederschlag erhält. Da die Eisenniederschläge alkalihaltig sind, so löst man sie in Salzsäure, kocht, wenn Oxydul vorhanden, mit Salpetersäure und fällt dann mit Ammon.

Zum alkalischen Filtrate setzt man zunächst ein Paar Tropfen Salzsäure. Es entsteht dadurch ein Niederschlag, der sich — wenn der Kaliüberschuss gross genug war — beim Umrühren wieder leicht lösen muss. Hat man sich so überzeugt, dass Kalihydrat in genügender Menge verwendet worden ist, so säuert man mit Salzsäure an, kocht mit etwas chlorsaurem Kali (um Spuren von organischen Materien zu zerstören), concentrirt durch Abdampfen und fällt alsdann die Thonerde nach §. 105. a. — Auf diese Weise gelingt diese namentlich früher allgemein angewandte Trennungsmethode, bei der immer zu fürchten, dass kleine Antheile Thonerde beim Eisenniederschlag bleiben, am besten.

b. Thonerde von Eisenoxyd und -Oxydul, Kobalt- und 79
Nickeloxydul. Man schmelzt die Oxyde mit Kalihydrat im Silbertiegel, kocht die Masse mit Wasser und filtrirt die alkalische, die Thonerde enthaltende Flüssigkeit von den thonerdefreien, aber kalihaltigen, Oxyden ab (H. Rose).

2. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Oxyde zu Ammon oder kohlensaurem Ammon bei Gegenwart von Chlorammonium beruhen.*

a. Eisenoxyd und Thonerde von Kobaltoxydul und Nickel- 80
oxydul. Eisenoxyd lässt sich von Kobalt- und Nickeloxydul vollkommen trennen, wenn man die heisse Lösung mit Chlorammonium, dann mit überschüssigem Ammon versetzt, den Niederschlag nach mehrstündiger Digestion auswäscht, wieder in Salzsäure löst, nochmals in gleicher Weise mit Ammon fällt und diese Operation noch ein drittes Mal wiederholt. Aus dem Filtrat sind Nickel und Kobalt durch Schwefelammonium und nachfolgendes Neutralisiren mit Essigsäure zu fällen. Beabsichtigt man zuvor den Salmiak zu entfernen, so kann dies durch Abdampfen

der Flüssigkeit zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes in einer Porzellanschale oder einem Porzellantiegel (nicht in Platingefässen, welche durch Nickel-Platin schwer zu entfernende Flecken bekommen) geschehen *).

Soll Eisenoxyd und Thonerde von Kobalt- und Nickeloxydul getrennt werden, so ersetzt man das Ammon zweckmässig durch kohlensaures Ammon, um dem Umstande vorzubeugen, dass kleine Mengen Thonerde gelöst bleiben.

b. Manganoxydul von Nickeloxydul und Zinkoxyd. Man fällt das Mangan aus der schwach angesäuerten, Salmiak enthaltenden Lösung durch kohlensaures Ammon als weisses kohlensaures Manganoxydul aus, lässt den Niederschlag an einem warmen Orte sich absetzen, filtrirt ihn durch ein dichtes, wenn nöthig doppeltes Filter ab, wäscht ihn mit heissem Wasser aus, trocknet ihn und führt ihn durch Glühen bei Luftzutritt in Manganoxyduloxyd über. Diese gute, neuere, von Tamm **) angegebene und von mir mit guten Resultaten geprüfte ***) Bestimmungsmethode des Mangans eignet sich nach Tamm auch zur Trennung des Mangans vom Nickel und Zink, welche vollständig in Lösung bleiben, nicht aber für Kobalt, welches theilweise mit dem kohlensauren Manganoxydul niederfällt. 81

3. *Methoden, die auf dem verschiedenen Verhalten neutralisirter Lösungen in der Kochhitze beruhen.*

a. Eisenoxyd von Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd und anderen starken Basen, nach Herschel †), Schwarzenberg ††) und eigenen Erfahrungen. 82

Man versetzt die verdünnte Lösung mit viel Salmiak (auf 1 Gew.-Thl. MnO, NiO etc. mindestens 20 Gew.-Thle. NH_4Cl), fügt kohlensaures Ammon in kleinen Mengen, zuletzt tropfenweise und in sehr verdünnter Lösung zu, so lange sich der entstehende Eisenniederschlag wieder löst, was anfangs rasch, zuletzt langsamer geschieht. Der richtige Punkt ist getroffen, wenn die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit verloren hat, ohne dass man jedoch einen Niederschlag in derselben unterscheiden kann, und wenn sie — kalt stehend — nicht wieder klar, sondern eher trüber wird. Man erhitzt jetzt langsam zum Sieden und lässt dieses nach dem Entweichen aller Kohlensäure noch kurze Zeit andauern. Das Eisenoxyd scheidet sich als basisches Salz aus, welches sich, wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, rasch absetzt. Man giesst die heisse Flüssigkeit durch ein Filter ab und wäscht durch mit Filtration verbundene Decan-

*) Diese von mir schon in der 5. Aufl. zur Scheidung kleinerer Eisenoxydmengen von Kobalt und Nickel empfohlene Methode, ist durch v. Baumhauer (Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 218.) auch zur Scheidung grösserer Eisenoxydmengen durchaus geeignet befunden worden.

**) Chem. News, Vol. 26, N. 661, p. 37.

***) Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 425.

†) Annal. de Chim. et de Phys. 49. 306.

††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 216.

tation mit siedendem, etwas Salmiak enthaltendem Wasser aus. Den Niederschlag löst man zweckmässig wieder in Salzsäure und fällt das Eisen mit Ammon, das (erste) Filtrat versetzt man zunächst mit Ammon in einigem Ueberschuss. Scheiden sich hierdurch noch kleine Antheile von Eisenoxydhydrat aus, so filtrirt man sie ab, löst in Salzsäure, fällt mit Ammon und befreit so diese kleine Menge Eisenoxyd ganz von den starken Basen; scheiden sich dagegen grössere Mengen von Eisenoxydhydrat durch Ammon aus, ein Zeichen unrichtiger Arbeit, so wäre mit der salzsauren Lösung des Niederschlages die Fällung nach (82) zu wiederholen. Die Flüssigkeit darf, wenn die Resultate genau werden sollen, im Liter nicht mehr als 3 bis 4 Grm. Eisenoxyd enthalten und muss von Schwefelsäure ziemlich frei sein, weil man bei deren Anwesenheit den richtigen Punkt der Sättigung nicht genau treffen kann.

b. Eisenoxyd von Eisenoxydul. In Verbindungen, welche sich 83
in Salzsäure schwer lösen, aber durch mässig concentrirte Schwefelsäure unter 326° C. zerlegt werden (beim Sieden oxydirt sich Eisenoxydul, indem Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt wird, v. Kobell*), trennt Scheerer**) Eisenoxyd von Eisenoxydul, indem er die Auflösung in einer Kohlensäureatmosphäre, welche während des ganzen Versuchs zu erhalten ist, bewerkstelligt, die Lösung durch Eintragen von luftfreien Eisstücken verdünnt, kohlensaures Ammon zufügt, bis die Säure fast abgestumpft ist, fein geriebenen Magnesit (nicht etwa Magnesia alba) zufügt und 10 bis 15 Minuten kocht. Alles Eisenoxyd wird auf diese Art gefällt. Das Auswaschen geschieht in ähnlicher Art, wie in (76) angegeben, mit Wasser, welches mit etwas schwefelsaurem Ammon versetzt, ausgekocht und bei Luftabschluss erkaltet ist. v. Kobell***) zieht zum Auflösen eine Mischung von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser und 1 Vol. starker Salzsäure vor. Meist lässt sich der Zweck der Auflösung auch durch Erhitzen mit Salzsäure oder einer Mischung von 4 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser in zugeschmolzenen Röhren, welche auf 210° C. erhitzt werden, ohne alle Oxydation des Eisenoxyduls leicht erreichen (A. Mitscherlich †). — Bei Silicaten gelingt die Auflösung auch sehr gut mittelst Flusssäure und Salzsäure oder Flusssäure und verdünnter Schwefelsäure. Um die Luft abzuhalten, stülpt man über das Wasserbad, auf welchem die das Silicat sammt Lösungsmittel enthaltende Platinschale steht, einen Gypscylinder (den man sich leicht selbst anfertigen kann) mit Deckel. In die Durchbohrung des letzteren leitet man während der Operation einen mässigen Kohlensäurestrom und sorgt namentlich, dass der Cylinder ganz mit Kohlensäure gefüllt ist, bevor man mit der Erhitzung beginnt. Aehnliche Methoden und Apparate haben Werther††), J. P. Cooke†††) und Wilbur und Whittlesey§)

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 244. **) Pogg. Annal. 86. 91 u. 93. 448.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 244. †) Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 54.
††) Journ. f. prakt. Chem. 91. 329. †††) Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 99.
§) Daselbst 10. 98.

beschrieben. Man sorge, dass die Flusssäure frei ist von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure.

c. Eisenoxyd von Thonerde. Man versetzt die verdünnte Lösung, welche Chloraluminium und Eisenchlorid oder auch die schwefelsauren Salze enthält, wenn erforderlich mit kohlensaurem Natron, um eine etwa vorhandene zu grosse Menge freier Säure abzustumpfen, dann mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, bis alles Eisenoxydsalz zu Eisenoxydulsalz reducirt ist, fügt nunmehr weiteres unterschwefligsaures Natron hinzu und kocht andauernd, bis jede Spur von Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Die eintretende Fällung der Thonerde erfolgt nach der Gleichung $Al_2O_3, 3SO_3 + 3(NaO, S_2O_2) + 3HO = Al_2O_3, 3HO + 3NaO, SO_3 + 3SO_2 + 3S$. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag gut aus und erhält daraus nach dem Glühen die Thonerde; im Filtrat zersetzt man durch Erhitzen mit Salzsäure den Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und bestimmt im Filtrate das Eisen (Chancel*). 84

4. *Methode, welche auf dem Verhalten der essigsauren Salze in der Siedehitze beruht.*

Eisenoxyd und Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Eisenoxydul. Man versetzt die in einer Kochflasche befindliche, hinlänglich verdünnte Lösung der Chlormetalle, sofern sie viel freie Säure enthält, zunächst mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Ammon, bis dieselbe grösstentheils neutralisirt ist, fügt alsdann zu der noch klaren, aber — bei Anwesenheit von viel Eisenchlorid — schon tief roth gefärbten Lösung eine concentrirte Lösung von essigsaurem Natron oder essigsaurem Ammon, welche, falls sie alkalisch reagiren sollte, mit Essigsäure bis zur Neutralität zu versetzen ist, in nicht eben grosser Menge (dieselbe muss sich natürlich nach der Quantität der zu fällenden Oxyde richten) und erhitzt kurze Zeit zum Kochen (durch länger fortgesetztes Kochen wird der Niederschlag schleimig). Nimmt man die Lampe unter der Kochflasche weg, so muss sich — wenn richtig gearbeitet wurde — der Niederschlag rasch absetzen und die darüber stehende Flüssigkeit klar erscheinen. Man wäscht den Niederschlag sofort durch mit Decantation verbundene Filtration und zwar mit siedendem Wasser aus, dem man etwas essigsaures Natron oder essigsaures Ammon zugefügt hat. Bei Analysen, bei welchen es auf den höchsten Grad der Genauigkeit nicht ankommt, kann man es bei einmaliger Fällung bewenden lassen, bei sehr genauen Analysen aber empfiehlt es sich, den Niederschlag nach 85

*) Compt. rend. 46. 987. — Vergl. auch Werther, Journ. f. prakt. Chem. 91. 329. und Gibbs, Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 391. Ich habe diese oft empfohlene Methode geglaubt mittheilen zu müssen, will aber hinzufügen, dass ich sie nie als eine ganz zuverlässige habe erkennen können.

mässigem Auswaschen wieder in Salzsäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen, um auch die letzten Spuren der starken Basen in das Filtrat zu bekommen.

Soll die Methode zur Trennung von Eisenoxyd und Eisenoxydul angewandt werden, so ist, um der Oxydation des Eisenoxyduls sicherer vorzubeugen, nach Reichardt*) ein nicht zu geringer Zusatz von Chlorammonium oder Chlornatrium empfehlenswerth.

Den Niederschlag von basisch essigsaurem Eisenoxyd, beziehungsweise basisch essigsaurer Thonerde, löst man am besten in Salzsäure, um die Basen dann aus dieser Lösung wieder durch Ammon zu fällen. — Die Methode eignet sich mehr zur Abscheidung von Eisenoxyd oder von Eisenoxyd und Thonerde von den stärkeren Basen, als zur Abscheidung von Thonerde allein. — Dieselbe ist gut und wird sehr häufig angewandt.

Anstatt der essigsauren Alkalien lassen sich mit bestem Erfolge auch die entsprechenden ameisensauren anwenden (§. 81. f.).

5. *Methode, die auf dem verschiedenen Verhalten der bernsteinsauren Salze beruht.*

Eisenoxyd (und Thonerde) von Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickel- und Kobaltoxydul. Man setzt zur Lösung, welche keine beträchtliche Menge von Schwefelsäure enthalten darf, sofern sie, wie dies gewöhnlich der Fall, sauer ist, Ammon, bis die Flüssigkeit rothbraun geworden, dann essigsaures Natron oder essigsaures Ammon (H. Rose) bis die Färbung tiefroth erscheint, endlich fällt man mit neutralem bernsteinsaurem Alkali unter Anwendung gelinder Wärme und filtrirt nach dem Erkalten das bernsteinsaure Eisenoxyd von der die übrigen Metalle enthaltenden Lösung ab. Der Niederschlag wird erst mit kaltem Wasser, dann mit warmer Ammonflüssigkeit ausgewaschen, wodurch derselbe die Säure grösstentheils verliert und dunkler wird. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, mit etwas Salpetersäure befeuchtet und nochmals geglüht. Die Trennung ist bei gehöriger Sorgfalt ganz vollständig und namentlich dann zu empfehlen, wenn relativ viel Eisenoxyd zugegen ist. — Die Methode kann auch bei Anwesenheit von Thonerde benutzt werden. Diese fällt vollständig mit dem Eisenoxyd nieder. E. Mitscherlich, Pagels**). 86

6. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Schwefelmetalle zu Säuren oder der essigsauren Lösungen zu Schwefelwasserstoff beruhen.*

a. Zinkoxyd von Thonerde und Manganoxydul. Man fällt die von unorganischen Säuren freie, überschüssige Essigsäure in genügender 87

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 64. **) Jahresber. v. Kopp u. Will 1858. 617.

Menge enthaltende Lösung der essigsauren Salze durch Schwefelwasserstoff, wodurch nur das Zink niedergeschlagen wird (§. 108. b.). Die Oxyde erhält man in der Regel am leichtesten in essigsaurer Lösung, indem man sie in schwefelsaure Salze verwandelt und dann essigsauren Baryt in genügender Menge zufügt. — Man leitet alsdann, ohne zu erwärmen und ohne abzufiltriren, in die, nöthigenfalls noch mit Essigsäure versetzte, Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. — Der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelzink und schwefelsaurem Baryt, wird mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Man erhitzt ihn dann mit verdünnter Salzsäure, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Zink nach §. 108. a. — In der von dem Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man, nach Ausfällung des Baryts, die anderen Oxyde. — Brunner hat — insbesondere zur Trennung des Zinks vom Nickel — eine etwas abweichende Fällungsmethode in Vorschlag gebracht *).

b. Zinkoxyd von Nickel-, Kobalt- und Manganoxydul. 88
Man versetzt die salzsaure Lösung so lange mit kohlensaurem Natron, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht und setzt dann wieder einen Tropfen Salzsäure zu, so dass sich der Niederschlag eben wieder löst. In die so erhaltene, fast neutrale Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, bis der nach kurzer Zeit entstehende Niederschlag von Schwefelzink nicht mehr zunimmt. Alsdann fügt man einige wenige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von essigsaurem Natron zu und setzt das Einleiten des Schwefelwasserstoffes noch eine Zeit lang fort. Nachdem so alles Zink ausgefällt ist, lässt man 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus und bestimmt in dem Filtrat Nickel und Kobalt (Smith und Brunner *). Gute Methode, vergl. Klaye und Deus **). Die Methode eignet sich auch zur Scheidung des Zinks von Mangan.

c. Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul und den Oxyden des Eisens. 89
Man fällt die salpetersäurefreie Lösung, nachdem man etwaige freie Säure durch Ammon abgestumpft hat, mit Schwefelammonium, fügt dann sehr verdünnte Salzsäure zu und leitet Schwefelwasserstoffgas ein bis zur Sättigung, während man die Flüssigkeit öfters umrührt. Unter diesen Umständen löst sich Schwefelmangan und Schwefeleisen, während Schwefelkobalt und, wenngleich weniger vollkommen, Schwefelnickel ungelöst bleiben. — Behandelt man die aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammon und Schwefelammonium neuerdings gefällten Schwefelmetalle nochmals auf gleiche Weise, so sind die Resultate sehr annähernd. Die Vorsicht erheischt aber hier eine Prüfung der gewogenen Kobalt- und Nickelverbindungen auf Mangan und namentlich auf Eisen dringend.

d. Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul. 90
Man versetzt die saure Lösung mit kohlensaurem Natron im Ueber-

*) Dingler's polyt. Journ. 150. 369. — Chem. Centralbl. 1859. 26.
**) Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 200.

schuss, fügt Essigsäure zu bis zum starken Vorwalten, setzt zu der nun wieder klaren Flüssigkeit, in welcher etwa 1 Grm. Nickel oder Kobalt vorausgesetzt wird, 30 bis 50 CC. einer Lösung von essigsaurem Natron (1 : 10) und leitet in die auf 70° C. erwärmte Flüssigkeit andauernd Schwefelwasserstoff ein bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist. Nach beendigter Ausfällung filtrirt man den Niederschlag von Schwefelnickel und Schwefelkobalt ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Das Filtrat concentrirt man durch Eindampfen, setzt Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und dann Essigsäure im Ueberschuss zu und gewinnt so oft noch eine zweite geringe Fällung von Schwefelnickel und Schwefelkobalt. Der Vorsicht halber prüfe man das Filtrat in gleicher Weise nochmals. In den vereinigten Niederschlägen bestimmt man Nickel oder Kobalt nach §. 110. 1. b. α. und §. 111. 1. c., im Filtrate das Mangan nach §. 109. 2.

7. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Oxyde zu Wasserstoff in der Glühhitze beruhen.*

a. Eisenoxyd von Thonerde und Chromoxyd.

Nach Rivot*). Man fällt mit Ammon, erhitzt, filtrirt, glüht, 91
wägt, zerreibt und wägt eine Portion in einem kleinen Porzellannachen ab. Diesen bringt man in eine horizontal liegende Porzellanröhre, in deren eines Ende man durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas einströmen lässt. Das andere Ende ist durch einen Stopfen verschlossen, in den eine engere, offene Glasröhre eingepasst ist. Nachdem die Luft aus dem Apparate getrieben, erhitzt man die Porzellanröhre allmählich zum Rothglühen und unterhält diese Temperatur so lange sich noch Wasser bildet (etwa 1 Stunde lang). Man lässt die Röhre unter fortwährendem Einströmen von Wasserstoff erkalten, nimmt den Nachen heraus und wägt ihn. Der Gewichtsverlust gibt die Menge des an Eisen zu Oxyd gebunden gewesenen Sauerstoffs an. — Will man die Oxyde getrennt bestimmen, was namentlich dann nöthig erscheint, wenn wenig Eisenoxyd zugegen ist, so behandelt man das Gemenge von Thonerde, Chromoxyd und metallischem Eisen mit einer Mischung von 1 Salpetersäure und 30 bis 40 Wasser (oder mit Wasser, dem man nach und nach sehr wenig Salpetersäure zusetzt). Das Eisen löst sich, Thonerde und Chromoxyd bleiben zurück. Diese wägt man direct, jenes fällt man nach Kochen der Lösung durch Ammon. — Die Probeanalysen, welche Rivot mittheilte, sind sehr befriedigend. Die Methode ist namentlich dann zu empfehlen, wenn viel Thonerde etc. und wenig Eisen vorhanden ist.

*) Annal. de Chim. et de Phys. XXX, 188. Journ. f. prakt. Chem. 51, 338.

b. Eisenoxyd von Thonerde.

Deville leitet, nach geschehener Reduction durch Wasserstoff (wie in a.), erst Chlorwasserstoff, dann wieder Wasserstoff durch die Röhre. Die Thonerde bleibt rein zurück, das Eisen verflüchtigt sich als Chlorür und wird entweder aus dem Verlust oder direct bestimmt. Soll letzteres geschehen, so löst man das in den Röhren und der tubulirten Vorlage befindliche Chlorür dadurch auf, dass man verdünnte Salzsäure zum Kochen erhitzt und die Dämpfe in die Porzellanröhre leitet. Der Tubus der Vorlage wird dabei abwärts gerichtet. — Ist man im Besitze einer Platinröhre, so wird dadurch die Operation wesentlich erleichtert (Cooke*). 92

8. *Methoden, die auf der verschiedenen Fähigkeit durch Oxydationsmittel in höhere Oxyde, oder durch Chlor in höhere Chloride übergeführt zu werden beruhen.*

a. Chromoxyd von allen Oxyden der vierten Gruppe und von Thonerde.

α. Man schmelzt die sämmtlichen Oxyde mit Salpeter und Soda, 93
vergl. §. 157 (59), kocht den Rückstand mit Wasser, setzt eine kleine Menge Weingeist zu und erwärmt einige Stunden hindurch. Man filtrirt alsdann, bestimmt im Filtrat das Chrom nach §. 130, im Rückstande die Basen der vierten Gruppe. — Die Theorie dieses Verfahrens ist folgende: Beim Schmelzen werden die Oxyde des Zinks, Kobalts, Nickels, Eisens und Mangans, das des letzteren jedoch nur theilweise, abgeschieden, während sich andererseits mangansaures (vielleicht auch etwas eisensaures) und chromsaures Kali bilden. Beim Kochen mit Wasser kommen diese nebst übermangansaurem Kali in Auflösung, — das durch die Bildung des letzteren entstandene Manganhyperoxydhydrat, sowie die oben erwähnten Oxyde bleiben zurück. Bei Zusatz von Alkohol und gelindem Erwärmen wird das mangansaure und übermangansaure Kali zerlegt unter Abscheidung von Hyperoxydhydrat. Man hat sonach bei der Filtration in Lösung alles Chrom als chromsaures Alkali, im Rückstande alle Metalle der vierten Gruppe. — Ist Thonerde zugegen gewesen, so findet sich dieselbe theilweise bei den Metalloxyden der vierten Gruppe, theilweise als Thonerde-Alkali im Filtrate. Mit diesem ist alsdann nach (59) zu verfahren. Hat man mit der in der Natur vorkommenden Verbindung des Chromoxyds mit Eisenoxydul, dem Chromeisenstein, zu thun, so genügt die angegebene Methode nicht, um die Aufschliessung vollständig zu erreichen. Man wähle alsdann eine der Methoden, welche im speciellen Theile bei „Chromeisenstein" angegeben sind.

β. Man führt das Chromoxyd durch Einleiten von Chlor in die fast 94
neutralisirte, mit essigsaurem Natron versetzte und erhitzte Lösung in

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 6. 226.

Chromsäure über, vergl. (61). Ist Eisenoxyd und Thonerde zugegen, so scheiden sie sich in der Siedhitze durch die Einwirkung des essigsauren Natrons aus, während die Chromsäure und neben ihr etwa anwesendes Zinkoxyd in Lösung bleiben. Ist Mangan, Nickel und Kobalt zugegen, so verliert die Methode ihre Einfachheit, weil alsdann das Mangan als Hyperoxydhydrat mit einem Theile des Kobalts und fast allem Nickel und nebenbei auch noch zinkhaltig niederfällt, während die Chromsäure neben dem grössten Theile des Zinks und den Resten des Kobalts und Nickels in Lösung bleibt (W. Gibbs).

b. Kobaltoxydul von Nickeloxydul.

α. Nach H. Rose*). Man verdünnt die salzsaure, in einem geräumigen Kolben befindliche Lösung so mit Wasser, dass auf 2 Grm. der Metalloxyde etwa 1 Liter Wasser kommt, leitet so lange Chlorgas ein, bis die Flüssigkeit ganz damit gesättigt und der leere Raum des Kolbens damit erfüllt ist, setzt aufgeschlämmten kohlensauren Kalk oder kohlensauren Baryt im Ueberschuss zu, lässt unter öfterem Umschütteln 5 bis 6 Stunden in der Kälte stehen und filtrirt das gefällte Kobaltoxydhydrat von der das Nickel enthaltenden Flüssigkeit ab. — Statt des Chlors hat Henry Brom angewandt. Denham Smith empfiehlt Zusatz einer verdünnten Lösung von Chlorkalk, die durch Zusatz von Schwefelsäure vollständig zersetzt worden ist, so dass kein unterchlorigsaures Salz unzersetzt übrig bleibt. 95

Die Rose'sche Methode ist nach den Versuchen von Fr. Gauhe**) unsicher, weil bei zu kurzer Einwirkung der kohlensauren alkalischen Erden die Ausfällung des Kobalts unvollständig ist, bei zu langer dagegen Nickel mit dem Kobalt ausgefällt wird; sie kann daher wohl bei Einhaltung ganz bestimmter Verhältnisse und bei grosser Uebung Dienste thun, eignet sich aber nicht für genaue Analysen.

β. Auch die Methode von Gibbs, welche von H. Rose***) weiter ausgebildet ist (Kochen der schwefelsauren Lösung mit Bleihyperoxyd), liefert nur annähernde Resultate, vergl. Gauhe a. a. O. S. 85.

9. *Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der salpetrigsauren Salze beruht.*

Kobaltoxydul von Nickeloxydul, auch von Manganoxydul und Zinkoxyd. Die Abscheidung des Kobalts als salpetrigsaures Kobaltoxydkali, welche zuerst von Fischer†), später von A. Stromeyer††), von Genth und Gibbs†††), H Rose§), Fr. Gauhe§§) und mir (vergl. 96

*) Pogg Annal. 71. 545 und Handb. d. anal. Chem. 6. Aufl. II. 143. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 84. ***) Pogg. Annal. 110. 413. †) Daselbst 72. 477. ††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218. †††) Daselbst 104. 309. §) Pogg. Annal. 110, 412. §§) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 74.

vorige Aufl.) empfohlen worden ist, liefert, sowohl wenn es sich darum handelt, grössere Kobaltmengen von kleineren Nickelmengen, als kleinere Kobaltmengen von grösseren Nickelmengen zu trennen, ganz zuverlässige Resultate, ist aber für den letzteren Fall besonders empfehlenswerth. Bedingung seines Gelingens ist jedoch die vollständige Abwesenheit von Kalk, Baryt und Strontian, weil bei deren Anwesenheit auch Nickel als salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Kalk etc. gefällt wird (Künzel, O. L. Erdmann*). Man verfährt am besten in folgender Weise. Die Lösung der Oxyde, aus welcher etwa anwesendes Eisen zuvor abgeschieden sein muss, wird stark concentrirt, dann, wenn sie viel freie Säure enthält, mit Kalihydrat neutralisirt. Man fügt alsdann eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali, welche man zuvor mit Essigsäure neutralisirt und von etwa ausgeschiedenen Flocken von Kieselsäure und Thonerde abfiltrirt hat, in genügender Menge zu, und endlich Essigsäure, bis ein durch Kaliüberschuss etwa entstandener flockiger Niederschlag wieder gelöst und die Flüssigkeit entschieden sauer ist. Man lässt die Flüssigkeit mindestens 24 Stunden an einem gelinde warmen Orte stehen, nimmt mit der Pipette eine Probe der überstehenden Flüssigkeit heraus, versetzt diese wieder mit salpetrigsaurem Kali und erwartet, ob darin nach längerem Stehen noch ein Niederschlag entsteht. Ist dies nicht der Fall, so ist die Ausfällung beendigt, anderenfalls muss die Probe zur Hauptlösung zurückgegeben, diese mit mehr salpetrigsaurem Kali versetzt und nach längerem Stehen in gleicher Weise geprüft werden. So, aber auch nur so kann man sichere Ueberzeugung von der völligen Ausfällung des Kobalts erlangen. Man filtrirt endlich ab und behandelt den Niederschlag nach §. 111. 1. d. — Das Filtrat wird mit überschüssiger Salzsäure gekocht, die Lösung mit Kalilauge gefällt, der Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst, das Nickel nach S. 265. γ. als Schwefelnickel ausgefällt und dann in Nickeloxydul oder metallisches Nickel übergeführt. Nur so erhält man es aus der viel Alkalisalze und meist auch durch Thonerde und Kieselsäure stark verunreinigten Flüssigkeit rein.

10. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten zu Cyankalium beruhen.*

a. Thonerde von Zinkoxyd, Kobalt- und Nickeloxydul. 97

Man versetzt die Lösung mit kohlensaurem Natron, fügt Cyankalium in genügender Menge zu und digerirt in der Kälte, bis die gefällten kohlensauren Salze des Zinkoxyds, Kobalt- und Nickeloxyduls wieder gelöst sind. Die abgeschiedene Thonerde wird abfiltrirt und ausgewaschen. Da sie alkalihaltig ist, so muss sie in Salzsäure gelöst und aus der Lösung durch Ammon gefällt werden (Fresenius und Haidlen**).

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 161. — Journ. f. prakt. Chem. 97. 387.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 129.

b. Kobaltoxydul von Nickeloxydul.

Die Methode von Liebig *), welche darauf beruht, dass man das 98
Kobalt in Kobaltidcyankalium, das Nickel in Cyannickel-Cyankalium überführt, ist in meinem Laboratorium von Fr. Gauhe **) eingehend studirt worden. Es hat sich dabei ergeben, dass durch Kochen der Cyankalium und freie Blausäure enthaltenden Lösung (erste Methode Liebig's) das anfangs entstehende Cyankobalt-Cyankalium nicht vollständig in Kobaltidcyankalium übergeführt wird, dass aber durch Chlor (zweites Verfahren Liebig's) die Ueberführung leicht und vollständig gelingt. Die Methode gestattet alsdann eine sehr gute Trennung und ist bestens und insbesondere dann zu empfehlen, wenn kleinere Nickelmengen von grösseren Kobaltmengen zu scheiden sind. Man verfährt folgendermaassen: Die Lösung, welche Kobalt und Nickel etwa in salzsaurer Lösung enthält, befreit man durch Abdampfen oder durch Zusatz von etwas Kalilauge von dem grössten Theil der freien Säure, fügt reines Cyankalium zu, bis der erst enstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, dann noch etwas weiteres Cyankalium, verdünnt und leitet — entweder nach vorhergegangenem längerem Kochen oder auch ohne solches — in die kalte Flüssigkeit Chlor ein unter öfterem Zusatz von Kali- oder Natronlauge, so dass die Flüssigkeit schliesslich noch stark alkalisch reagirt. — Anstatt des Chlors kann man sich mit bestem Erfolge auch des Broms bedienen, dessen Verwendung weit bequemer und daher in meinem Laboratorium schon seit längerer Zeit eingeführt ist. — Nach etwa 1 Stunde hat sich alles Nickel als schwarzes Nickeloxydhydrat abgeschieden. Nachdem man eine Probe abgenommen und durch weiteren Chlor- oder Bromzusatz geprüft hat, ob die Ausfällung vollständig beendigt ist, filtrirt man und wäscht mit siedendem Wasser aus. Da der Niederschlag immer alkalihaltig bleibt, so muss er in Salzsäure gelöst und das Nickel nach §. 110. 1. a. oder §. 110. 2. bestimmt werden.

Was das Kobalt anbelangt, so ist es am bequemsten, dasselbe in der Art zu bestimmen, dass man zuerst die Gesammtmenge des Nickels und Kobalts, dann die des Nickels bestimmt und somit das Kobalt aus der Differenz findet. Will man aber eine directe Bestimmung vornehmen, so ist es in Anbetracht der grossen Menge der in der Lösung vorhandenen Salze am räthlichsten, zunächst mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand mit wenig Wasser aufzunehmen und die Lösung unter Zusatz von überschüssiger reiner concentrirter Schwefelsäure in einer geräumigen Platinschale zu erhitzen, bis der grösste Theil der Schwefelsäure entwichen ist. Die rosenrothe, der Hauptsache nach aus saurem schwefelsaurem Alkali bestehende Schmelze behandelt man alsdann mit Wasser und bestimmt das Kobalt nach §. 111. 1. c.

Eine andere, aber allem Anschein nach nicht bessere Methode, Nickel

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 65. 244. — 87. 128. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 75.

und Kobalt durch Cyankalium zu trennen, hat Fleck*) beschrieben. Sie beruht auf der Thatsache, dass sich zwar Einfachschwefelkobalt ebenso wie Schwefelnickel leicht in Cyankaliumlösung auflöst, dass dies aber nicht der Fall mit dem Schwefelkobalt ist, welches sich bei Zusatz von Schwefelammonium aus einer Kobaltlösung ausscheidet, die mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und so lange der Lufteinwirkung ausgesetzt worden ist, bis sich ihre Farbe nicht mehr verändert.

c. Kobaltoxydul von Zinkoxyd. Man fügt zu der etwas freie 99
Salzsäure enthaltenden Lösung beider Oxyde so viel gewöhnliches (nach Liebig's Methode bereitetes) Cyankalium, bis der anfangs entstandene Niederschlag von Kobaltcyanür und Cyanzink sich wieder gelöst hat, setzt alsdann noch etwas mehr hinzu und kocht eine Weile, indem man von Zeit zu Zeit einen oder zwei Tropfen Salzsäure zusetzt, doch nicht so viel, dass die Lösung sauer würde. Nach dem Erkalten fügt man etwas Chlor oder Brom hinzu und digerirt einige Zeit, um die Ueberführung des Kobalts in Kobaltidcyankalium zu vollenden. — Man mischt alsdann die Lösung mit Salzsäure in einem schief stehenden Kolben und kocht sie damit, bis das erst niedergefallene Kobaltidcyanzink gelöst und alle Blausäure ausgetrieben ist. Man setzt jetzt Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss zu und kocht, bis man eine klare Lösung erhalten hat (man kann annehmen, dass in derselben alles Kobalt als Kobaltidcyankalium und alles Zink als Zinkoxydalkali enthalten sei), und fällt aus derselben das Zink durch Schwefelwasserstoff (§. 108). Mit dem Filtrate verfährt man, um das Kobalt zu bestimmen, nach (98). — Die Scheidung ist einfach in der Ausführung und vollständig (Fresenius und Haidlen).

d. Nickeloxydul von Zinkoxyd.

Man vermischt die concentrirte Auflösung beider mit überschüssiger 100
concentrirter reiner Kalilauge, dann mit soviel wässeriger Blausäure, dass sich der Niederschlag wieder klar löst, fügt eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium (nicht Schwefelammonium) zu, lässt das gefällte Schwefelzink in Digestionswärme absitzen, filtrirt, wäscht das Schwefelzink mit einer verdünnten Schwefelkaliumlösung aus, behandelt den Niederschlag mit Salzsäure und fällt aus der Lösung das Zink mit kohlensaurem Natron nach §. 108. 1. a. — Im Filtrate bestimmt man das Nickel, indem man mit rauchender Salzsäure und Salpetersäure oder statt der letzteren, mit chlorsaurem Kali längere Zeit erhitzt und abdampft und endlich mit Kalilauge fällt (Wöhler**). — Klaye und Deus***), welche das Verfahren in meinem Laboratorium prüften, fanden, dass man anstatt Kalilauge und Blausäure auch Cyankalium anwenden kann, aber nur ganz reines und frisch gelöstes; enthält die Cyankaliumlösung —

*) Journ. f. prakt. Chem. 97. 303. — Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 399.
) Annal. d. Chem. u. Pharm. 89. 376. *) Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 197.

wie dies schon nach kurzem Stehen der Fall — kohlensaures oder ameisensaures Ammon oder auch cyansaures Kali, so wird hierdurch die vollständige Ausfällung des Zinks als Schwefelzink sehr beeinträchtigt. — Wäscht man das gefällte Schwefelzink zuletzt vollständig mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus, so kann man es auch nach §. 108. 2. bestimmen.

e. Kobalt und Nickel von Mangan und Zink nach W. Gibbs *). 101
Man fügt zu der Lösung der Chlorverbindungen essigsaures Natron und leitet Cyanwasserstoffgas ein. Cyanzink wird sofort mehr oder weniger vollständig als weisses Pulver niedergeschlagen. Man fügt jetzt Schwefelnatrium zu, wodurch alles Zink in Schwefelzink und das Mangan in Mangansulfür übergeht, während Kobalt und Nickel als Doppelcyanüre in Lösung bleiben und dann nach (98) getrennt werden können. — Die Methode ist durch die Anwendung gasförmiger Blausäure jedenfalls sehr unangenehm.

11. *Methoden, die auf der Flüchtigkeit des Zinks beruhen.*

a. Kobalt- und Nickeloxydul von Zinkoxyd. Berzelius **) 102
gibt zur absoluten Scheidung des Kobalts und Nickels vom Zink folgende Methode an. Man fällt die Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss, kocht und filtrirt das viel Zinkoxyd enthaltende Nickel- und Kobaltoxydulhydrat von der Lösung des Zinkoxyds in Aetzkali ab, wäscht vollständig mit kochendem Wasser aus und bestimmt im Filtrat das Zink (siehe §. 108). — Den Niederschlag trocknet, glüht und wägt man, mischt ihn alsdann in einem Porzellantiegel mit reinem (aus Alkohol umkrystallisirtem) Zucker, erhitzt langsam bis zum vollständigen Verkohlen des Zuckers, setzt alsdann den mit seinem Deckel bedeckten Porzellantiegel in ein Bad von Magnesia in einen grösseren, ebenfalls bedeckten Thontiegel und erhitzt in einem Windofen bis zu der stärksten Hitze, die der Ofen zu geben vermag, eine Stunde lang. Unter diesen Umständen werden die Metalle reducirt, kohlehaltiges Nickel und Kobalt bleiben zurück, das Zink raucht vollständig weg; den Rückstand behandelt man mit Salpetersäure und bestimmt die Oxyde durch Fällung mit Kalilauge und Wägung des Niederschlages. Die Differenz dieses Gewichtes und des zuvor erhaltenen ist gleich der Menge des mit niedergefallenen Zinkoxyds. — Klaye und Deus ***), welche die Methode in meinem Laboratorium prüften, erhielten ein sehr gutes Resultat. Sie empfehlen den Zucker, der ein starkes Aufblähen veranlasst, durch reine Zuckerkohle zu ersetzen. Ein Versuch, die von Berzelius vorgeschriebene Art des Glühens durch Glühen über dem Gasgebläse zu ersetzen, lieferte kein befriedigendes Resultat.

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 332. **) Berzelius' Jahresber. 21. 144.
***) Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 192.

b. Zink von Eisen in Legirungen. Nach Bobierre lassen sich dieselben leicht und sicher analysiren, indem man sie im Wasserstoffgasstrome glüht. 103

12. *Methoden, die auf der volumetrischen Bestimmung eines Körpers und Ermittelung des anderen aus der Differenz beruhen.*

a. Eisenoxyd von Thonerde. Man fällt beide mit Ammon (§. 105. a. und §. 113. 1.). Den gewogenen Rückstand löst man ganz oder von demselben einen aliquoten Theil durch Digestion mit concentrirter Salzsäure, oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser, und bestimmt das Eisen maassanalytisch nach §. 113. 3. a. oder b. Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz. Diese Methode ist vortrefflich und namentlich dann empfehlenswerth, wenn relativ wenig Eisenoxyd zugegen ist. Stehen irgend grössere Mengen von Substanz zu Gebote, so ist es natürlicher Weise weit bequemer, die Lösung durch Wägung oder Messen in zwei Theile zu theilen und in einem Eisenoxyd + Thonerde, im anderen aber das Eisen zu bestimmen. — [Anstatt das Eisen maassanalytisch zu bestimmen, kann man es auch, nach Zusatz von Weinsäure und Ammon, mit Schwefelammonium fällen (77)]. 104

b. Eisenoxyd von Eisenoxydul (Zinkoxyd, Nickeloxydul).

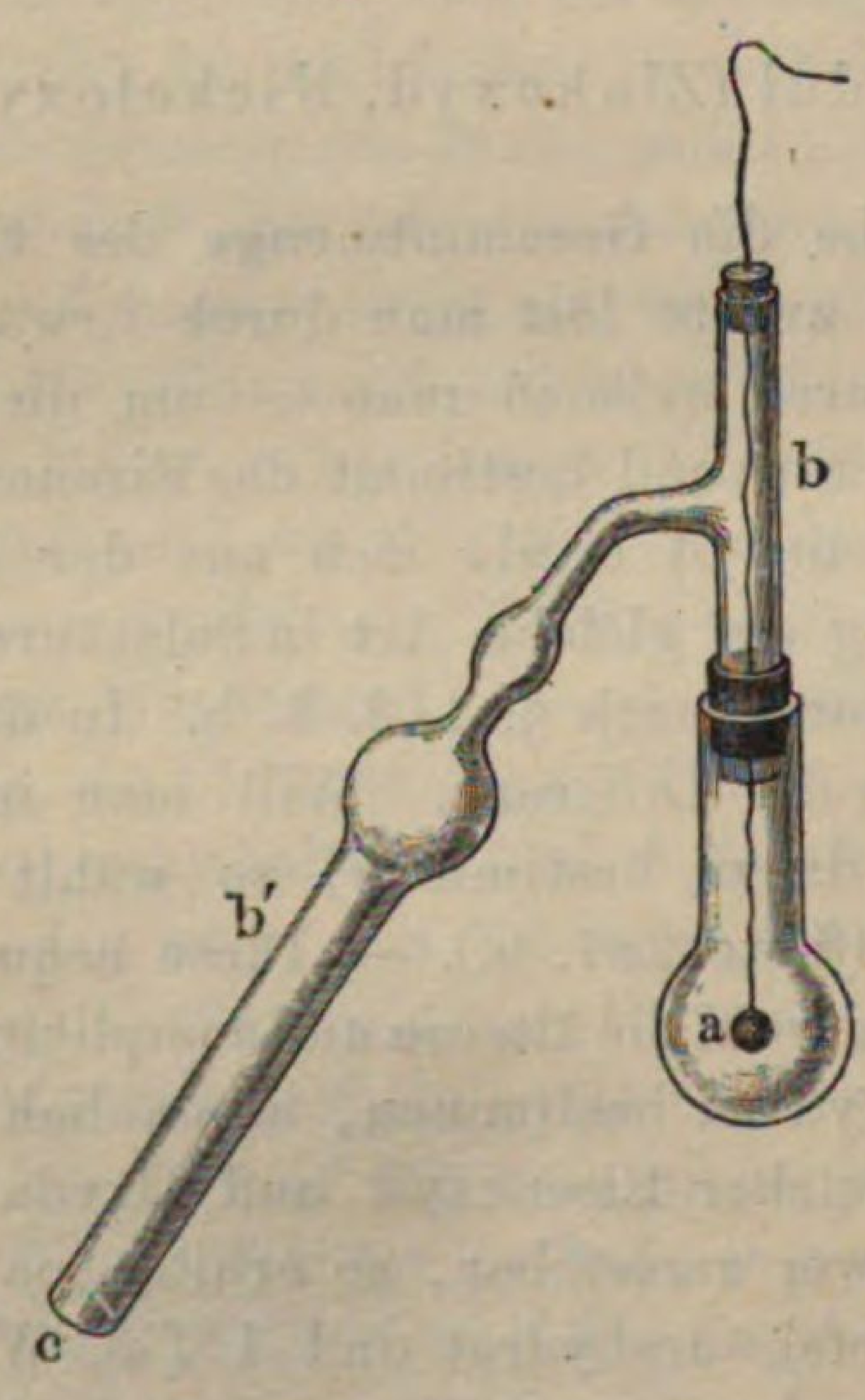
α. Man bestimmt in einer Probe die Gesammtmenge des Eisens als Oxyd, oder maassanalytisch. Eine zweite löst man durch Erwärmen mit Schwefelsäure in einem Kolben, durch welchen man — um die Luft abzuhalten — Kohlensäure leitet, verdünnt und bestimmt das Eisenoxydul volumetrisch (§. 112. 2. a.). Das Eisenoxyd ergibt sich aus der Differenz. — Oder man löst die Verbindung auf gleiche Art in Salzsäure und bestimmt das Eisenchlorid mit Zinnchlorür nach §. 113. 3. b. In diesem Falle ergibt sich das Eisenoxydul aus der Differenz. Will man in der salzsauren Lösung das Eisenchlorür direct bestimmen, so wählt man zweckmässig die Penny'sche Methode (Seite 281. b.). — Diese bequemen und einfachen Verfahrungsweisen dürften wohl die älteren und complicirteren Methoden, Eisenoxydul neben Eisenoxyd zu bestimmen, allmählich verdrängen. Ist die Verbindung, in welcher Eisenoxyd und Oxydul bestimmt werden soll, durch Säuren schwer zersetzbar, so erhitzt man sie mit einem Gemisch von 4 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser oder auch mit Salzsäure in einem zugeschmolzenen Glasrohre bei 210° C. (A. Mitscherlich) (vergl. Seite 466), oder man schmelzt sie, wenn dies den Zweck etwa nicht erreichen liesse, mit Borax (1 Thl. Mineral, 5 bis 6 Thle. Boraxglas) in einem Retörtchen zusammen, welches mit einer Stickstoff (durch Verbrennen von Phosphor in Luft dargestellt) enthaltenden Flasche communicirt (eine Kohlensäureatmosphäre ist weniger zu empfeh- 105

len). Die mit dem Glase zerriebene Masse löst man dann in einer Kohlensäureatmosphäre in kochender Salzsäure (Hermann v. Kobell), — oder man löst die Verbindung — und dies wird in der Regel am einfachsten sein — in einer Mischung von Flusssäure und Salzsäure unter Abhaltung der Luft (83).

Auch neben Zinkoxyd, Nickeloxydul etc. lässt sich das Eisen ohne Schwierigkeit maassanalytisch bestimmen, — und sehr oft ist es wirklicher Scheidung vorzuziehen, in einem Theil der Lösung Eisenoxyd + Zinkoxyd oder + Nickeloxydul, in einem anderen das Eisen allein zu ermitteln und somit das beigemengte Oxyd aus der Differenz zu finden. Doch darf dies nur geschehen, wenn das Eisen in relativ geringer Menge vorhanden ist.

β. Eisenoxyd von Eisenoxydul, nach Bunsen. Man füllt das Kölbchen *d* (Fig. 85, S. 382) zu zwei Dritteln mit rauchender Salzsäure an und verdrängt die Luft über dieser durch Kohlensäure, indem man einige Körnchen kohlensaures Natron in die Säure bringt. Sodann wirft man die in einem offenen kurzen Röhrchen abgewogene und befindliche Substanz und endlich eine abgewogene, etwas überschüssige Menge saures chromsaures Kali, die sich ebenfalls in einem solchen Röhrchen befindet, in das Kölbchen, steckt das Entwickelungsrohr auf und verfährt im Uebrigen nach §. 130. e. *β.* Man erhält natürlicherweise weniger freies Jod, als wenn mit dem chromsauren Kali kein Eisenoxydul aufgelöst worden wäre, indem ein Theil des entbundenen Chlors verwendet wird, um das Eisenchlorür in Chlorid zu verwandeln, und zwar entspricht je 1 Aeq. Jod, welches man weniger erhält, als dem angewandten chromsauren Kali entspricht, 2 Aeq. Eisenoxydul.

Fig. 107.



Will man in einer zweiten Probe die Gesammtmenge des Eisens bestimmen, so löst man die Probe ebenfalls in dem Kölbchen in Salzsäure auf und bewirkt die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul durch eine Kugel von chemisch reinem Zink, die an einen feinen Platindraht gegossen ist. Um dabei jeden Luftzutritt abzuhalten, versieht man das Kölbchen während des Kochens mit dem Aufsatze *bb′*, Fig. 107.

Sobald man an der farblosen Beschaffenheit der Flüssigkeit erkannt hat, dass die Reduction vollendet ist, kühlt man das Kölbchen in kaltem Wasser ab, lüftet das obere Stöpselchen, wirft einige Körnchen kohlen-

saures Natron in die Säure, zieht die Zinkkugel in das Rohr *b* empor, spritzt die daran hängende Flüssigkeit in das Kölbchen ab und entfernt *bb'*. Nach raschem Zusatze des abgewogenen chromsauren Kalis verfährt man nun wie eben angegeben.

c. Manganoxydul von Thonerde und Eisenoxyd, nach Krieger*). Man fällt mit kohlensaurem Natron, digerirt den Niederschlag eine Zeit lang mit der Flüssigkeit, wäscht erst durch Decantation, dann auf dem Filter aufs Beste aus, trocknet, glüht und bestimmt in einer Probe das Mangan wie in (72). Man beachte, dass der Niederschlag das Mangan als Mn_3O_4 enthält, sowie dass bei genauen Analysen die geringe Menge in das Filtrat übergehenden Mangans berücksichtigt werden muss (§. 109. 1. a.). — Anstatt mit kohlensaurem Natron kann man die Fällung der Basen auch durch kohlensaures Ammon bewirken, (65), und diese Fällungsweise verdient den Vorzug. 108

d. Manganoxydul von Zinkoxyd, nach Krieger. Man fällt mit kohlensaurem Natron kochend, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus, trocknet, glüht. Der Niederschlag ist, wenn die Menge des Zinks genügend war, $ZnO + xMn_2O_3$. Man wägt eine Portion ab und bestimmt das Mangan wie in (72). — Bei unzureichendem Zinkgehalte verfährt man nach (72. N. B.). In Betreff der geringen Menge in das Filtrat übergehenden Mangans ist §. 109. 1. a. zu berücksichtigen. 109

e. Kobaltoxydul von Nickeloxydul. Man bestimmt beide Metalle nach §. 110. 1. a. und 2. und §. 111. 1. b., löst die reducirten Metalle in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, verdampft die Lösung mit Salzäure wiederholt zur Trockne, bis alle Salpetersäure entfernt ist, bestimmt in der Lösung der Chlormetalle das Kobalt nach §. 111. 3. und erfährt das Nickel aus der Differenz. — Die Methode ist nur bei Anwesenheit kleinerer Nickelmengen anwendbar und liefert nur ziemlich gute Resultate. 110

13. *Indirecte Methode.*

Eisenoxyd von Eisenoxydul. Von den vielen indirecten Methoden, welche in Vorschlag gekommen, durch Einführung der maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Eisens aber ziemlich entbehrlich geworden sind, erwähne ich nur die folgende: Man löst im Kohlensäurestrom in Salzsäure, setzt zur Auflösung gelöstes Natriumgoldchlorid im Ueberschuss, verschliesst die Flasche und lässt das ausgeschiedene reducirte Gold absitzen. Man filtrirt es alsdann ab und bestimmt seine Menge nach §. 123. In der Auflösung oder in einer anderen Portion der Substanz bestimmt man alsdann die Totalmenge des Eisens. — Die Berechnung liegt auf der Hand, wenn man sich erinnert, dass 1 Aeq. ausgeschiedenes Gold 6 Aeq. Eisenchlorür oder Eisenoxydul entspricht ($6FeCl + AuCl_3 = 3Fe_2Cl_3 + Au$) (H. Rose). 111

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 261.

IV. Trennung des Eisenoxyds, der Thonerde, des Manganoxyduls, des Kalks, der Magnesia, des Kalis und Natrons.

§. 161.

Da die genannten Oxyde bei der Analyse der meisten Silicate und auch sonst in vielen Fällen neben einander vorkommen, so widme ich den zu ihrer Trennung dienenden combinirten Verfahrungsweisen einen besonderen Paragraphen.

1. *Methode, welche auf der Anwendung des kohlensauren Baryts beruht. Dieselbe ist namentlich empfehlenswerth, wenn die Substanz wenig Kalk enthält.*

Man fällt das Eisen (welches als Oxyd vorhanden sein muss) und 112
die Thonerde aus der Lösung, welche kein freies Chlor enthalten darf, durch kohlensauren Baryt*) (54) und (76) und bestimmt beide, nachdem man sie in Salzsäure gelöst, den Baryt durch Schwefelsäure abgeschieden und filtrirt hat, nach einer der in §. 160 angegebenen Methoden, am bequemsten und besten — wenigstens wenn die Menge der Thonerde nicht zu gering ist — nach (104).

Aus dem Filtrate, welches von dem durch kohlensauren Baryt erhaltenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, fällt man, nachdem man es mit etwas Salzsäure versetzt und erhitzt hat, den Baryt durch Schwefelsäure, welche man nur in ganz geringem Ueberschuss zusetzt. Den Niederschlag filtrirt man ab und wäscht ihn aus, bis das Waschwasser durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird, concentrirt die Lösung nöthigenfalls, fällt und bestimmt das Mangan als Mangansulfür (§. 109. 2.), erhitzt das Filtrat unter Zusatz von Salzsäure, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab, fällt den Kalk durch oxalsaures Ammon und trennt endlich die Magnesia von den Alkalien nach einer der in §. 153 angegebenen Methoden.

2. *Methode, welche auf der Anwendung essigsaurer oder ameisensaurer Alkalien beruht.*

Man entfernt zunächst einen etwa vorhandenen zu grossen Säureüber- 113
schuss durch Abdampfen, verdünnt, fügt kohlensaures Natron**) zu, bis fast neutral (ein bleibender Niederschlag darf noch nicht entstanden sein), dann essigsaures oder ameisensaures Natron und verfährt überhaupt nach (85). Der Niederschlag wird nach bestem Auswaschen in Salz-

*) Ehe man den kohlensauren Baryt zusetzt, ist es unumgänglich nöthig, zu prüfen, ob aus der salzsauren Lösung desselben durch Schwefelsäure Alles ausgefällt wird, so zwar, dass das Filtrat, in einer Platinschale verdampft, keinen Rückstand lässt.

**) Sollen im Filtrate die Alkalien bestimmt werden, so muss man die Natronsalze durch die entsprechenden Ammonsalze ersetzen.

säure gelöst, die Lösung mit Ammon gefällt (45), der Niederschlag getrocknet, geglüht, gewogen. Man löst ihn entweder in concentrirter Salzsäure und bestimmt das Eisen maassanalytisch mittelst Zinnchlorürs etc. nach §. 113. 3. b. (S. 288), oder man digerirt mit dem 16fachen Gewichte einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser oder schmelzt andauernd mit saurem schwefelsaurem Kali, löst in Wasser und bestimmt das Eisen nach §. 113. 3. a. (S. 287). Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz. Bleibt beim Auflösen des Niederschlages Kieselsäure ungelöst, so ist sie abzufiltriren, zu glühen, zu wägen und von der Thonerde abzuziehen. — Aus dem das Mangan, die alkalischen Erden und Alkalien enthaltenden Filtrate fällt man das erstere durch Schwefelammonium (§. 109. 2.), schlägt, nachdem man den Schwefelammoniumüberschuss durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzt und den Schwefel abfiltrirt hat, den Kalk nach Zusatz von Ammon mit oxalsaurem Ammon und endlich nach Entfernung der Ammonsalze durch Glühen, aus der salzsauren Lösung des Rückstandes die Magnesia mit phosphorsaurem Natron-Ammon nieder. Sollen die Alkalien bestimmt werden, so scheidet man die Magnesia nach einer der §. 153. 4. angegebenen Methoden ab. — Dieses Verfahren ist, namentlich wenn viel Eisenoxyd und relativ wenig Thonerde zugegen, bequem und entspricht seinem Zwecke sehr gut. Da die Thonerde durch essigsaure oder ameisensaure Alkalien nicht so sicher vollständig ausgefällt wird als das Eisenoxyd, so ist es unerlässlich, das gewogene Mangansulfür auf einen Gehalt an Thonerde zu prüfen.

3. *Methode, welche auf der Anwendung des Schwefelammoniums beruht.*

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Flüssigkeit nach Zu- 114
satz von Salmiak mit Ammon, bis eben ein Niederschlag zu entstehen anfängt, dann mit gelblichem Schwefelammonium, füllt den Kolben mit Wasser fast voll, verstopft ihn, lässt an einem warmen Orte absitzen, filtrirt den aus Schwefeleisen, Schwefelmangan und Thonerdehydrat bestehenden Niederschlag ab und wäscht ihn ohne Unterbrechung mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus. — Im Filtrate trennt man Kalk, Magnesia und die Alkalien wie in (113). Den Niederschlag löst man in Salzsäure und trennt Thonerde von Eisen und Mangan nach (77) oder (78), dann Eisen und Mangan etwa nach (82) oder (85).

Die folgenden Methoden sind namentlich bequem, wenn Mangan nicht oder nur in geringer Menge zugegen ist.

4. *Methoden, welche auf der Anwendung des Ammons beruhen.*

a. Man fällt unter den (45) angegebenen Vorsichtsmaassregeln und 115
unter Zusatz einer relativ grossen Menge von Salmiak die alles Eisen als

Oxyd enthaltende Lösung durch Ammon. Der Niederschlag enthält alles Eisenoxyd und alle Thonerde, wenigstens bleibt von letzterer, wenn man das freie Ammoniak fast aber nicht völlig durch Erhitzen entfernt, wenn die Lösung nicht zu concentrirt ist und Salmiak in genügender Menge enthält, nur eine nicht bestimmbare Spur gelöst. Er kann ausserdem geringe Mengen von Kalk und Magnesia und etwas Manganoxyduloxyd enthalten. Es ist daher in der Regel zu empfehlen, den Niederschlag nach dem Auswaschen wieder in Salzsäure zu lösen und die Fällung mit Ammon in gleicher Weise zu wiederholen. Auf diese Art erhält man den Niederschlag frei von alkalischen Erden und — wenn wenig Mangan vorhanden war — auch frei von Mangan. Nach vollkommenem Auswaschen trocknet und glüht man den Niederschlag und verfährt alsdann wie in (113). Bleibt beim Auflösen Kieselsäure ungelöst, so ist diese in Abzug zu bringen. Die von dem Thonerde- und Eisenoxyd-Niederschlage abfiltrirte Lösung concentrirt man, fällt und bestimmt das Mangan nach §. 109. 2. als Mangansulfür, dann im Filtrate die alkalischen Erden und Alkalien nach (113). Das gewogene Mangansulfür behandelt man mit verdünnter Salzsäure. Bleibt dabei ein Rückstand, so wäre dieser durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln der Schmelze mit Wasser zu lösen und die Lösung auf Thonerde zu prüfen.

b. Man fällt Thonerde, Eisenoxyd und Kalk durch Ammon, kohlen- 116
saures und oxalsaures Ammon in einem Act, decantirt, filtrirt. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, fügt reine Weinsäure zu, so dass Eisenoxyd und Thonerde unfällbar werden, und schlägt alsdann den Kalk mit Ammon als oxalsauren Kalk nieder. In der Lösung trennt man Eisen und Thonerde nach (77); im ersten Filtrate dagegen Magnesia und Alkalien nach (18). Wenn im letzteren Schwefelsäure ist, so entfernt man diese zuerst durch Chlorbaryum, und trennt alsdann, nachdem man durch Abdampfen mit Oxalsäure, Glühen und Behandeln mit siedendem Wasser die alkalischen Erden von den Alkalien geschieden hat, Baryt von Magnesia nach (29) (E. Mitscherlich, Lewinstein *). — Da Thonerde bei Gegenwart von oxalsaurem Ammon erst allmählich beim Erwärmen gefällt wird (Pisani), so muss man vor dem ersten Abfiltriren längere Zeit in der Wärme digeriren, und da in dem Niederschlage immer ein Theil der Magnesia enthalten sein wird, so rathe ich nach der Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde die von letzterer abfiltrirte Flüssigkeit wie auch die Thonerde selbst auf einen Magnesiagehalt zu prüfen. — Bei Anwesenheit von wägbaren Manganmengen ist die Methode nicht anwendbar.

c. Man fällt mit Ammon, digerirt längere Zeit in der Wärme, bis 117
der Ueberschuss des Ammons grossentheils entfernt ist, filtrirt, wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, glüht ihn, setzt alsdann — ohne den Niederschlag zu pulvern — mindestens die zehnfache Menge wasserfreies, kohlensaures Natron zu, bedeckt den Tiegel und erhitzt das Gemenge über der

*) Journ. f. prakt. Chem. 68. 99.

Plattner'schen Spinne, mit dem Gasgebläse oder sonst auf geeignete Weise (eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge genügt nicht), bis keine Zersetzung des kohlensauren Natrons mehr bemerkt wird, mindestens $^{3}/_{4}$ Stunden lang. Man kocht die geschmolzene Masse, am besten in einer Silberschale, nach Zusatz von etwas Aetzkali, mit Wasser, bis vollständige Extraction erfolgt ist, fügt — wenn die Lösung durch mangansaures Natron grün erscheint — einige Tropfen Alkohol zu und wäscht den Niederschlag durch Decantiren und Filtriren anfangs mit kalihaltigem, dann mit reinem Wasser aus. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, erhitzt unter Zusatz von ein paar Tropfen Alkohol, um das Manganchlorid leichter zu reduciren und trennt endlich mit essigsaurem Ammon das Eisenoxyd von den Antheilen von Mangan, Kalk und Magnesia, welche in dem Ammonniederschlage enthalten waren und die man entweder gesondert oder zusammen mit den Hauptmengen nach (113) bestimmen kann. Die Thonerde bestimmt man in der alkalischen Lösung nach (78). (R. Richter*).

5. *Methode, welche auf der Zersetzung der salpetersauren Salze beruht*, nach Deville.

Diese Methode setzt voraus, dass die Basen nur an Salpetersäure gebunden sind. 118

Man verfährt zuerst nach (46). Die während des Erhitzens der Nitrate entweichende salpetrige Säure ist kein Zeichen von der totalen Zersetzung des Eisenoxyd- und Thonerdenitrats, weil diese Dämpfe auch durch Verwandlung des salpetersauren Manganoxyduls in Hyperoxyd entstehen können. — Man unterbricht das Erhitzen, wenn alle Bildung von Dampf aufhört, und die schwarze Farbe, welche die Substanz annimmt, gleichförmig ist. — Nach dem Behandeln mit salpetersaurem Ammon hat man in Lösung salpetersauren Kalk, salpetersaure Magnesia und salpetersaure Alkalien, im Rückstande Thonerde, Eisenoxyd, Manganhyperoxyd und — bei Anwesenheit von viel Mangan — geringe Mengen von alkalischen Erden. (Dass unter gewissen Umständen sich etwas Mangan löst, wurde bereits (71) erwähnt. Man findet diese Spur bei der Magnesia und trennt sie zuletzt von derselben.)

Deville wendet nun zur weiteren Trennung folgende Methoden an:

a. Den Niederschlag erhitzt man mit mässig starker Salpetersäure, bis das Manganhyperoxyd mit rein schwarzer Farbe zurückbleibt, während Eisenoxyd und Thonerde sich lösen. Ersteres glüht man und wägt das entstandene Oxyduloxyd, die Lösung verdampft man in einem Platintiegel, glüht und wägt das Gemenge von Eisenoxyd, Thonerde (und möglichenfalls etwas Manganoxyduloxyd). Man behandelt jetzt eine Probe nach der (91) angegebenen Methode und findet so das Gewicht der Thonerde. War Mangan zugegen, so lässt sich das Eisen nicht aus der Differenz bestimmen. Deville verdampft daher die Lösung der Chlorüre

*) Journ. f. prakt. Chem. 64. 378.

(92) mit Schwefelsäure, glüht mässig und zieht aus dem Rückstande, der aus Eisenoxyd und etwas schwefelsaurem Manganoxydul besteht, letzteres durch Wasser aus. (Sollte man zu stark erhitzt haben, so dass möglichenfalls auch schwefelsaures Manganoxydul zersetzt worden ist, so befeuchtet man den Rückstand mit einer Mischung von Oxalsäure und Salpetersäure, setzt etwas Schwefelsäure zu und wiederholt den Versuch.)

b. Aus dem Filtrate fällt man zuerst den Kalk durch oxalsaures Ammon und scheidet dann die Magnesia von den Alkalien nach §. 153, 4.

Diese Methode ist bei Anwesenheit von Mangan nicht zu empfehlen.

6. *Methode, welche* 4. *und* 5. *combinirt.*

Man fällt mit Ammon (45), decantirt, filtrirt, wäscht aus, nimmt den 119
Niederschlag in halb feuchtem Zustande so weit als möglich vom Filter, löst den Rest in Salpetersäure, bringt diese in die Schale, so dass sich jetzt auch die Hauptmasse des Niederschlags löst, verfährt nach (118) und vermischt dann die von dem Eisenoxyd und der Thonerde getrennte Flüssigkeit, in welcher noch kleine Mengen Magnesia, vielleicht auch Spuren von Kalk enthalten sind, mit dem Hauptfiltrate. — Diese Methode ist bei Abwesenheit von Mangan zu empfehlen. Die Bestimmung der Thonerde wird am besten so ausgeführt, dass man das Gesammtgewicht von Eisenoxyd und Thonerde bestimmt und dann das Eisenoxyd durch Titrirung ermittelt; vergl. (104). Bleibt beim Auflösen des Thonerde-Eisenoxyd-Niederschlages Kieselsäure zurück, so muss dieselbe in Abzug gebracht werden.

Anhang zur vierten Gruppe.

Zu §§. 158. 159. 160.

Trennung des Uranoxyds von den anderen Oxyden der Gruppen I. — IV.

Es ist bereits §. 114 erwähnt worden, dass sich Uranoxyd von Al- 120
kalien nicht vollständig durch Ammon trennen lasse, indem der entstehende Niederschlag von Uranoxyd-Ammon leicht auch fixe Alkalien enthält. Man löst daher einen solchen in Salzsäure, verdampft die Lösung im Platintiegel, glüht den Rückstand in Wasserstoffgas gelinde (Seite 253, Fig. 79), zieht dann die Chloralkalimetalle mit Wasser aus und glüht das Uranoxydul im Wasserstoffstrom, um es als solches zu wägen, oder an der Luft, wodurch es in Oxyd-Oxydul übergeht. — Anstatt den Niederschlag in Salzsäure zu lösen und die Lösung wie angegeben zu behandeln, kann man ihn auch mit Salmiak vorsichtig, langsam und nicht zu stark erhitzen (bei raschem, starkem Glühen würde Chloruran entweichen) und den Rückstand mit Wasser behandeln (H. Rose). — Auch durch Schwefelammonium lässt sich — wie schon H. Rose fand — das Uran vollständig

von den Alkalien scheiden. Remelé*), der diesen Gegenstand sehr eingehend studirt hat, empfiehlt folgende Art der Fällung. Man versetzt die neutrale oder schwach saure Lösung mit einem Ueberschuss von gelbem Schwefelammonium (wodurch Uranoxysulfuret gefällt wird) und erhitzt sofort bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur ungefähr eine Stunde lang, auf dass das Uranoxysulfuret vollständig in ein Gemenge von Uranoxydul und Schwefel umgewandelt werde. Die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist und welche Anfangs durch gelöstes Uran eine dunkle Farbe haben kann, erscheint alsdann gelb und durchsichtig. Man filtrirt den alles Uran enthaltenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem oder auch mit warmem Wasser erst durch Decantation, zuletzt auf dem Filter aus. Dem Waschwasser setzt man zweckmässig etwas Schwefelammonium oder Chlorammonium zu, denn bei Anwendung von reinem Wasser läuft es zuletzt leicht trüblich ab. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen zunächst geröstet und dann entweder durch Glühen an der Luft in Oxyduloxyd oder durch Glühen im Wasserstoffstrom in Oxydul übergeführt und gewogen (§. 114).

Fr. Stolba**) empfiehlt die Trennung des Uranoxyds von den 121
Alkalien durch Kieselfluorwasserstoffsäure unter Zusatz von Weingeist zu bewirken. Man übergiesst das Uranoxyd-Alkali mit einer zur Auflösung genügenden Menge wässeriger Kieselfluorwasserstoffsäure von 3 bis 5 Proc. Gehalt an HFl, $SiFl_2$ und erwärmt gelinde. Sobald das gelbe Pulver verschwunden, lässt man abkühlen, versetzt mit dem 3- bis 4fachen Volum Weingeist von 75 bis 80 Gewichtsprocenten Alkohol, mischt, lässt an einem dunkelen, oder wenigstens dem directen Sonnenlichte nicht ausgesetzten Orte absitzen, filtrirt, wäscht mit Weingeist aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht im geringsten mehr sauer reagirt und bestimmt das Alkali maassanalytisch nach §. 97. 5. Bei Einwirkung directen Sonnenlichtes trübt sich die weingeistige Uranlösung unter Ausscheidung unlöslichen grünen Urankieselfluorürs. — Soll auch das Uran bestimmt werden, so dampft man das weingeistige Filtrat ab, erhitzt den Rückstand zur Entfernung der Kieselfluorwasserstoffsäure mit überschüssiger Schwefelsäure, löst den Rückstand unter Zusatz von etwas Salpetersäure in Wasser, filtrirt und bestimmt im Filtrate das Uranoxyd nach §. 114.

Die Methode ist auch anwendbar zur Analyse alkalihaltiger in Weingeist löslicher Uranoxydsalze. Dabei ist zu bemerken, dass die Gegenwart mässiger Mengen von Salzsäure oder Salpetersäure das Resultat nicht merklich beeinträchtigt, während bei Anwesenheit von Schwefelsäure der Alkaligehalt — in Folge der Mitfällung von Alkalisulfaten — etwas zu gering gefunden wird.

Von Baryt lässt sich das Uranoxyd durch Schwefelsäure, von Stron- 122
tian und Kalk durch Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol scheiden. Durch Ammon dagegen gelingt die Trennung nicht, indem der Uran-

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 379. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 71.

niederschlag beträchtliche Quantitäten der alkalischen Erden enthält. In solchen Niederschlägen lässt sich jedoch das Uran und die alkalische Erde durch gelindes Glühen mit Salmiak im Wasserstoffstrom und Behandeln des Rückstandes mit Wasser ebenfalls scheiden.

Von Strontian und Kalk lässt sich das Uran auch durch Fällung 123
mit Schwefelammonium nach der oben bei Scheidung des Urans von den Alkalien angegebenen Methode trennen. Um der Mitfällung kohlensaurer alkalischer Erden zu steuern, behandelt man den ausgewaschenen Niederschlag von Uranoxydul und Schwefel in der Kälte mit verdünnter Salzsäure, durch welche das Uranoxydul nicht gelöst wird. — Zur Trennung von Uran und Baryt eignet sich Schwefelammonium nicht (Remelé*).

Die Magnesia kann nicht allein durch Schwefelammonium bei Ge- 124
genwart von Salmiak, sondern auch durch Ammon vom Uranoxyd getrennt werden. Man erhitze die Salmiak in genügender Menge enthaltende Lösung zum Sieden, übersättige mit Ammon, setze das Sieden fort, bis der Geruch nach Ammoniak ganz schwach, filtrire die heisse Flüssigkeit, und wasche den Niederschlag, welcher, auf angegebene Art erhalten, keine Magnesia enthält, mit heissem ammonhaltigem Wasser aus (H. Rose). Zweckmässig wird es aber immer sein, das durch Glühen im Wasserstoffstrom erhaltene Uranoxydul zu prüfen, ob es an kalte verdünnte Salzsäure nicht noch etwas Magnesia abgibt.

Von Thonerde trennt man das Uranoxyd am besten, indem man die etwas freie Säure enthaltende Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammon im Ueberschuss versetzt. Das Uranoxyd geht vollständig in Lösung über, während die Thonerde gänzlich ungelöst bleibt. Nachdem man filtrirt und die Lösung gekocht und eingedampft hat, setzt man Salzsäure zu bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages, erhitzt bis alle Kohlensäure entwichen und fällt mit Ammon (§. 114).

Von Chromoxyd trennt man das Uranoxyd nach W. Gibbs**) am besten, indem man die Lösung mit Natronhydrat im geringen Ueberschuss versetzt, zum Sieden erhitzt und Bromwasser zufügt, wodurch das Chromoxyd rasch zu Chromsäure oxydirt wird. Man filtrirt die das chromsaure Natron enthaltende Lösung von dem tief orangerothen Niederschlage ab, welcher aus Uranoxyd-Natron mit etwas chromsaurem Uranoxyd besteht, wäscht diesen mit heissem, etwas Natronhydrat enthaltendem Wasser aus, löst ihn in heisser Salpetersäure, kocht die Lösung einige Minuten, um etwaige salpetrige Säure zu verjagen und fällt die Chromsäure nach §. 130, I. a. β. mit salpetersaurem Quecksilberoxydul (nach Gibbs am besten in Siedehitze) und hat nun im Filtrate alles Uranoxyd (neben salpetersaurem Quecksilberoxydul).

Die Trennung des Urans von den Metallen der vierten Gruppe 125
lässt sich einfach auf die Thatsache gründen, dass kohlensaures Ammon zwar die Ausfällung des Urans, nicht aber die der anderen Metalle durch

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 383. **) Daselbst 12. 310.

Schwefelammonium hindert. Man versetzt die Lösung mit einer Mischung von kohlensaurem Ammon und Schwefelammonium, lässt in einem verschlossenen Kolben absitzen und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man kohlensaures Ammon und Schwefelammonium zugesetzt hat.

Nachdem man aus dem Filtrate einen grossen Theil des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks durch sehr gelindes Erwärmen entfernt hat, säuert man dasselbe mit Salzsäure an, erwärmt, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und fällt das Uran entweder durch Schwefelammonium (s. oben Trennung des Urans von den Alkalien) oder nach dem Erhitzen mit Salpetersäure durch Ammon (H. Rose *), Remelé **). Da bei der Fällung mit kohlensaurem Ammon und Schwefelammonium meist etwas Nickel in das Filtrat übergeht, eignet sich die Methode bei Anwesenheit von Nickel weniger gut.

Die Trennung des Uranoxyds vom Eisenoxyd lässt sich auch mittelst überschüssigen kohlensauren Ammons bewirken. Die kleine Menge des mit dem Uran in Lösung übergehenden Eisenoxyds fällt bei tagelangem Stehen derselben nieder. Man kann dieselbe aber auch mit etwas Schwefelammonium fällen, bevor man das Uranoxyd daraus abscheidet (Pisani ***).

Von Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd und Magnesia lässt sich das Uranoxyd auch mit kohlensaurem Baryt scheiden. Die damit im Ueberschuss versetzte, ursprünglich etwas freie Säure enthaltende Flüssigkeit bleibt 24 Stunden unter öfterem Umschütteln in der Kälte stehen (76).

Von Kobalt, Nickel und Zink lässt sich Uran nach Gibbs und 126
Perkins †) auch dadurch trennen, dass man zu der neutralen oder schwach sauren Lösung der Chloride essigsaures Natron im Ueberschuss und einige Tropfen Essigsäure setzt und in die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit eine halbe Stunde lang einen raschen Strom Schwefelwasserstoff einleitet. Kobalt, Nickel und Zink werden hierdurch als Sulfüre gefällt, während das Uran in Lösung bleibt. — Ich rathe, das Filtrat mit einer Mischung von kohlensaurem Ammon und Schwefelammonium zu prüfen, ob nicht doch kleine Mengen von Nickel, Kobalt oder Zink in Lösung geblieben sind.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 412. **) Daselbst 4. 385. ***) Compt. rend. 52. 106. †) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 334.

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd.

I. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

§. 162.

Uebersicht:

Silberoxyd von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 127. 128.
Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 127. 129.
Bleioxyd von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 127. 130.
„ „ Manganoxydul: 142.
Wismuthoxyd von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 127. 140.
„ „ Manganoxydul: 142.
Kupferoxyd von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 127. 131. 132. 133. 134. 135.
„ „ Zinkoxyd: 136. 137.
„ „ Manganoxydul: 142.
„ „ Eisenoxyd: 138.
„ „ Nickeloxydul: 139.
Cadmiumoxyd von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 127.
„ „ Zinkoxyd: 141.
„ „ Manganoxydul: 142.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Oxyde der fünften Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

Grundlage: *Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen die Metalle der fünften Gruppe, nicht aber die der vier ersten Gruppen.*

Die Punkte, auf die man bei der Ausführung besondere Rücksicht 127
zu nehmen hat, sind folgende:

α. Bei der Scheidung der Oxyde der fünften Gruppe von den Oxyden der Gruppe 1, 2 und 3 genügt es, wenn die Lösung, aus der man durch Schwefelwasserstoff das fällbare Oxyd ausscheiden will, überhaupt saure Reaction zeigt, gleichgültig von welcher Ursache dieselbe abhängt. Sollen aber Oxyde der vierten Gruppe von denen der fünften Gruppe getrennt werden, so muss die Flüssigkeit nothwendiger Weise eine freie Mineralsäure enthalten; andernfalls kann Zink, unter Umständen auch Kobalt und Nickel, mit niedergeschlagen werden.

β. Aber auch wenn man der betreffenden Flüssigkeit Salzsäure zusetzt, gelingt es doch nicht immer, der Mitfällung des Zinkes ganz vorzubeugen. Rivot und Bouquet *) haben daher eine genaue Trennung des Kupfers vom Zink durch Schwefelwasserstoff für unausführbar er-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 80. 364.

klärt, und das Nämliche hat Calvert *) aus seinen Versuchen gefolgert. Spirgatis **) dagegen kam, wie früher schon H. Rose, zu dem Resultate, dass die Trennung bei Anwesenheit einer hinlänglichen Menge freier Säure allerdings vollständig gelinge.

Bei diesem Streite der Meinungen hielt ich es bei Bearbeitung der vierten Auflage für geboten, den Gegenstand einer nochmaligen genauen Prüfung zu unterwerfen, und Hr. R. Grundmann führte damals in meinem Laboratorium eine neue Reihe von Versuchen aus ***).

Die folgenden Vorschriften gründen sich auf die von uns erhaltenen Resultate:

Man setze der Lösung, in welcher Kupfer und Zink enthalten ist, viel Salzsäure zu, z. B. auf 0,4 Grm. Kupferoxyd, welche in 250 CC. Lösung enthalten sind, 30 CC. Salzsäure von 1,1 specif. Gewicht, leite bei etwa 70° C. Schwefelwasserstoff ein, bis zum starken Vorwalten, filtrire, ehe der Schwefelwasserstoffüberschuss entwichen oder zersetzt ist, wasche mit Schwefelwasserstoffwasser aus, trockne, röste, löse wieder in Königswasser, verdampfe fast zur Trockne, setze Wasser und Salzsäure zu, wie oben, und fälle nochmals mit Schwefelwasserstoff. Jetzt ist der Niederschlag zinkfrei und wird nach §. 119. 3 (Seite 334) weiter behandelt.

Ist Cadmium zugegen, so empfiehlt sich bei im Uebrigen gleichem Verfahren ein etwas geringerer Salzsäurezusatz, z. B. auf 0,4 Cadmiumoxyd, welche sich in 250 CC. Flüssigkeit befinden, 10 CC. Salzsäure von 1,1 specif. Gewicht. — Das erst gefällte Schwefelcadmium löst man, wenn die vorhandene Zinkmenge irgend bedeutend ist, in heisser Salzsäure, verdampft die Lösung fast zur Trockne, fügt 10 CC. Salzsäure und etwa 250 CC. Wasser zu und fällt von Neuem. Die Resultate sind bei solcher doppelten Fällung ganz befriedigend.

γ. Aehnlich dem Cadmium verhalten sich auch die anderen Metalle der fünften Gruppe, d. h. sie werden durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig gefällt, wenn zu viel freie Säure in concentrirter Lösung vorhanden ist. Die geringste Menge Säure, um gelöst zu bleiben, braucht Blei, dann folgen etwa der Reihe nach: Cadmium, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Silber †). Man hat daher auf diese Verhältnisse Rücksicht zu nehmen und erforderlichen Falles durch Zusatz von viel Schwefelwasserstoffwasser zu einer Probe des Filtrates zu prüfen, ob die Ausfällung der Metalle der fünften Gruppe vollständig war.

δ. Wenn durch Salzsäure in der Lösung kein Niederschlag entsteht, zieht man dieselbe zum Ansäuern vor; ist dies dagegen der Fall, so muss man Schwefelsäure oder Salpetersäure anwenden. Im letzten Falle ist ziemlich starke Verdünnung der Flüssigkeit immer geboten.

*) Journ. f. prakt. Chem. 71. 155. **) Journ. f. prakt. Chem. 57. 184. ***) Journ. f. prakt. Chem. 73. 241. †) M. Martin, Journ. f. prakt. Chem. 67. 371.

Eliot und Storer *) kamen ganz zu demselben Resultate wie wir und zeigten, dass die Ursache von Calvert's ungünstigen Ergebnissen die zu grosse Verdünnung der von ihm angewandten Lösungen war. — Denn um die Fällung des Zinks zu verhüten, kommt es nicht allein auf das Verhältniss zwischen Zink und freier Säure, sondern — wie aus der oben gegebenen Vorschrift zur Genüge hervorgeht — auch wesentlich auf den Verdünnungsgrad an. Theile ich auch mit den genannten Chemikern die Meinung, dass man einen Zustand herstellen kann, bei dem die Trennung durch eine Fällung vollständig ist, so scheint es mir doch für den praktischen Gebrauch empfehlenswerther, die sicher zum Ziele führende doppelte Fällung anzuwenden.

ε. Bei der so häufig vorkommenden Trennung des Kupfers von Nickel (und Kobalt) ist nach meinen vielfachen Erfahrungen eine doppelte Fällung nicht nöthig. — Enthält die mit Schwefelwasserstoffgas zu behandelnde Lösung genug freie Salzsäure und nicht allzuviel Wasser, so fällt das Schwefelkupfer vollständig frei von Schwefelnickel nieder, während andererseits, sofern die Menge der freien Säure nicht allzugross gewesen, das Filtrat ganz frei von Kupfer ist. Die bei Trennung des Kupfers vom Zink in β. angegebenen Verhältnisse sind auch für diese Scheidungen empfehlenswerth.

ζ. Cadmium und Zink lassen sich nach den Versuchen von Follenius**) ebenfalls durch einmalige Fällung vollständig scheiden, wenn man die Metalle in schwefelsaure Lösung bringt, welche 25 bis 30 Proc. verdünnte Schwefelsäure von 1,19 specif. Gew. enthält. Man fällt mit Schwefelwasserstoff bei 70° C. — Die Fällung filtrirt man auf einem gewogenen Asbestfilter (Seite 101) ab, trocknet im warmen Luftstrom, glüht gelinde im Strom reinen Schwefelwasserstoffgases (um kleine Mengen dem Niederschlage beigemengten schwefelsauren Cadmiumoxyds in Schwefelcadmium überzuführen), entfernt die geringe Menge ausgeschiedenen Schwefels durch gelindes Erhitzen im Luftstrome und wägt.

B. Speciellere Methoden.

Einzelne Oxyde der fünften Gruppe von einzelnen oder allen Oxyden der vier ersten Gruppen.

1. Silber wird von den Oxyden der vier ersten Gruppen 128
am einfachsten und auf eine sehr genaue Weise durch Chlorwasserstoffsäure getrennt. Man merke darauf, dass kein zu grosser Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt werde und dass die Lösung hinlänglich verdünnt sei. Im anderen Falle bleibt Silber in Lösung. Man vergesse ferner nicht, Salpetersäure zuzusetzen, sonst scheidet sich das Chlorsilber nicht gut ab. Das gefällte Chlorsilber behandelt man nach §. 115. 1. a.

*) On the Impurities of Commercial Zink etc. Memoirs of the American Akademy of Arts and Sciences, New Series Vol. VIII. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 13, Heft 4.

2. Das Quecksilber kann von den Metallen der vier ersten Gruppen auch dadurch getrennt werden, dass man die Verbindung glüht, wodurch das Quecksilber oder die Quecksilberverbindung verflüchtigt wird, während der nicht flüchtige Körper zurückbleibt. Dieses Verfahren ist bei manchen Metallen anwendbar, wenn eine Legirung, bei anderen wenn die Oxyde, die Chlor- oder Schwefelverbindungen vorliegen. Soll das Quecksilber nur aus dem Verlust bestimmt werden, so nimmt man die Operation in einem Tiegel, im anderen Falle aber in einer Kugelröhre oder einem weiteren Glasrohre unter Einschiebung eines Porzellanschiffchens und zweckmässig im Wasserstoffstrome vor (vergleiche auch §. 118. 1. a. und Prüfung der Quecksilbererze im speciellen Theile). 129

Auch die Fällung des Quecksilbers als Chlorür durch phosphorige Säure nach §. 118. 2 (Seite 325) eignet sich sehr gut, um es von den Metallen der vier ersten Gruppen zu trennen. — Ist es als Oxydul zugegen, so kann man es endlich einfach dadurch abscheiden und bestimmen, dass man die Flüssigkeit mit Salzsäure fällt (§. 117. 1).

3. Bleioxyd lässt sich von denjenigen Basen, welche mit Schwefelsäure lösliche Salze bilden, auch recht gut durch diese Säure trennen. Die Resultate sind ganz befriedigend, wenn man die in §. 116. 3. gegebenen Regeln befolgt. 130

Hat man Blei neben Baryt in Gestalt schwefelsaurer Salze, so digerirt man den Niederschlag mit einer Auflösung des gewöhnlichen anderthalbfach-kohlensauren Ammons, ohne Anwendung von Wärme. Hierdurch wird das Bleisalz, nicht aber das Barytsalz zersetzt. Man wäscht erst mit kohlensaurer Ammonlösung, dann mit Wasser aus und trennt endlich das kohlensaure Bleioxyd von dem schwefelsauren Baryt durch Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure (H. Rose *). — Derselbe Zweck lässt sich übrigens auch erreichen, indem man die ausgewaschenen, in Wasser suspendirten unlöslichen Salze mit einer concentrirten klaren Auflösung von unterschwefligsaurem Natron bei 15 bis 20°C. (nicht bei höherer Temperatur) digerirt. Der schwefelsaure Baryt bleibt ungelöst, das schwefelsaure Bleioxyd löst sich. Man bestimmt das Blei im Filtrate (nach §. 116. 2.) als Schwefelblei (J. Löwe **). Die von Rivot, Beudant und Daguin ***) empfohlene Methode, das Blei durch Einleiten von Chlorgas in die mit essigsaurem Natron versetzte und erhitzte Lösung abzuscheiden, muss nach H. Rose †) mit grosser Vorsicht angewandt werden, da sich mit dem Bleihyperoxyd sehr leicht Antheile anderer Metalle, auch solcher, welche durch Chlor nicht in höhere Oxyde verwandelt werden, wie Zinkoxyd, niederschlagen.

4. Kupferoxyd von allen Metallen der Gruppen I. bis IV.

a. Man erhitzt die nöthigenfalls durch Abdampfen mit Schwefelsäure von Salzsäure und Salpetersäure möglichst befreite Lösung in hin- 131

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 166. **) Journ. f. prakt. Chem. 77. 75. ***) Journ. f. prakt. Chem. 61. 136. †) Pogg. Annal. 110. 417.

länglich verdünntem Zustande zum Kochen und versetzt sie mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron *), so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht. Sobald sich derselbe absetzt und die über demselben stehende Flüssigkeit nur suspendirten Schwefel enthält, ist alles Kupfer gefällt. Der Niederschlag ist Kupfersulfür (Cu_2S) und lässt sich leicht auswaschen, ohne dass er sich oxydirt. Man führt ihn durch Glühen im Wasserstoffstrom in wasserfreies Sulfür über (§. 119. 3). — Im Filtrate und Waschwasser sind die anderen Basen enthalten. Man verdampft unter Zusatz von Salpetersäure, filtrirt und bestimmt im Filtrate die übrigen Oxyde **). Resultate gut. Die Methode erfordert Uebung, weil sich die Beendigung der Ausfällung des Kupfers nicht so leicht erkennen lässt, als bei Fällung desselben durch Schwefelwasserstoff.

Enthält die zu fällende Flüssigkeit Salzsäure oder Salpetersäure und befreit man sie vor dem Zusatz des unterschwefligsauren Natrons nicht davon, so braucht man viel mehr Fällungsmittel, und zwar bei Anwesenheit von Salzsäure deshalb, weil das entstehende Kupferchlorür nur durch einen grossen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zerlegt wird, bei Anwesenheit von Salpetersäure aber aus dem Grunde, weil das Fällungsmittel erst dann auf das Kupfersalz wirkt, wenn die Salpetersäure zersetzt ist.

b. Man fällt das Kupfer als Rhodanür nach §. 119. 3. b., auch §. 119. 4. e. (S. 340), die anderen Metalle bleiben in Lösung (Rivot). Wären Alkalien anwesend und wollte man sie im Filtrat bestimmen, so müsste man statt des zur Fällung gewöhnlich verwandten Rhodankaliums Rhodanammonium anwenden. Diese Trennungsmethode eignet sich namentlich sehr gut, um Kupfer von Zink zu scheiden. Aus dem Filtrate kann das Zink ohne Weiteres durch kohlensaures Natron gefällt werden. — Auch zur Trennung des Kupfers vom Eisen eignet sich die Methode (H. Rose***); es ist hierbei nicht erforderlich, dass das Eisenoxyd durch die zugesetzte schweflige Säure vollständig reducirt worden ist; die Trennung gelingt auch dann, wenn sich die Lösung beim Zusatz des Rhodankaliums blutroth färbt. 132

c. Die wiederholt, namentlich auch von Flajolot †) vorgeschlagene Methode, das Kupfer nach Entfernung des grössten Theiles anwe- 133

*) Das käufliche Salz ist öfters nicht rein genug; man muss dann der Lösung desselben etwas kohlensaures Natron zusetzen und filtriren.

**) Der erste Vorschlag zur Anwendung des unterschwefligsauren Natrons zum Fällen vieler Metalle als Schwefelmetalle ist schon 1842 von C. Himly gemacht worden (Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 150). Die Sache blieb lange übersehen. Später haben Vohl (Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 237) und Slater (Chem. Gaz. 1855. 369) die Sache wieder aufgegriffen. Flajolot aber hat die ersten quantitativen Versuche ausgeführt (Annal. des min. 1853. 641; Journ. f. prakt. Chem. 61. 105). Die von ihm erhaltenen Resultate sind vollkommen befriedigend.

***) Pogg. Annal. 110. 424. †) Annal. des mines 1853. 641. Journ. f. prakt. Chem. 61. 105.

sender freier Säure und nach Zusatz von schwefliger Säure durch eine Auflösung von Jod in wässeriger schwefliger Säure zu fällen, gibt nach H. Rose *) ungenaue Resultate, weil in der überschüssige schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit eine nicht ganz unbedeutende Menge Kupfer in Lösung bleibt. Dieser Uebelstand lässt sich zwar vermeiden, wenn man die wenig überschüssige Säure enthaltende salzsaure Lösung mit Zinnchlorür im Ueberschuss, Chlorammonium und dann mit Jodkalium versetzt, bis dieses nur eben vorwaltet (E. Fleischer **); da aber alsdann aus dem Filtrate das überschüssige Zinnchlorür und das entstandene Zinnchlorid erst entfernt werden müssen, bevor man die Basen der Gruppen 1 bis 4 bestimmen kann, so bietet die Methode keine Vortheile.

d. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, sind die Basen als schwefel- 134
saure vorhanden und ist Salzsäure und Salpetersäure nicht zugegen, so kann man das Kupfer auch mittelst eines unterphosphorigsauren Alkalis vollständig ausfällen. Es schlägt sich bei etwa 70° Kupferwasserstoff nieder, welcher sich bei weiterer Erhitzung, die man zweckmässig nicht über 90° C. steigert, in Kupfer und Wasserstoff zersetzt. Die Fällung ist dann beendigt, wenn ein Tropfen durch Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gebräunt wird. Man wäscht das schwammige Kupfer durch Decantation aus, trocknet es und glüht es im Wasserstoffstrom. — Die Trennung ist eine vollständige (W. Gibbs und R. Chauvenet ***). Die Methode eignet sich namentlich zur Trennung des Kupfers von den Metallen der Gruppe IV, die aus dem Filtrate durch Schwefelammonium gefällt werden können.

e. Man fällt das Kupfer aus einer salzsäurefreien Lösung, welche 135
eine gewisse Menge freier Salpetersäure (auf 200 CC. Flüssigkeit 20 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew.) enthält und in welcher auch Schwefelsäure vorhanden sein darf, mittelst des galvanischen Stromes aus, so dass sich das Kupfer an dem den negativen Pol bildenden Platinapparat (am besten einem Platinkegel) fest anlegt. Man sorgt durch genügende Stärke des Stromes, entsprechende Dauer seiner Einwirkung und Herausnehmen des Kegels aus der Flüssigkeit ohne Unterbrechung des Stromes, dass die Ausfällung des Kupfers eine vollständige ist. Die Trennung des Kupfers von allen Metallen der Gruppen I, II, III und IV ist bei richtiger Ausführung vollkommen genau. Alle Metalle der Gruppen I, II, III und IV bleiben in Lösung mit Ausnahme des Mangans, welches sich am + Pol als Hyperoxyd ausscheidet. — Die Methode erfordert Uebung und genaues Einhalten der durch viele Versuche ermittelten Bedingungen des Gelingens und eignet sich namentlich für Hüttenwerke und Fabriken, in denen constante Batterieen in steter Thätigkeit bleiben. Die elektrolytische Methode der Kupferabscheidung wurde, so weit mir bekannt, zuerst

*) Pogg. Annal. 110. 425. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 256.
***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 256.

von Gibbs *) besprochen, später vor Allem von Luckow **) ausgebildet. Auch Lecoq de Boisbaudran ***), Ullgren †) und Merrick ††) haben Mittheilungen darüber gemacht. Ganz genau und ins Einzelne gehend wurde dieselbe endlich beschrieben von der Mansfelder Ober-Berg- und Hüttendirection zu Eisleben †††), welche die Luckow'sche Methode prämiirt, adoptirt und weiter ausgebildet hat. Wer das Verfahren anzuwenden beabsichtigt, den muss ich vor Allem auf die letzte Abhandlung und auf die Luckow'schen Angaben verweisen.

5. Kupferoxyd von Zinkoxyd.

a. Bobierre *) wandte bei der Analyse vieler Kupferzinklegirun- 13
gen die folgende Methode mit gutem Erfolge an. Man erhitzt die Legirung in einem kleinen, in einer Porzellanröhre stehenden Porzellanschiffchen höchstens $^3/_4$ Stunden lang zum Rothglühen, während man einen raschen Strom Wasserstoffgas darüber leitet. Das Zink verdampft, das Kupfer bleibt zurück. — Enthält die Kupferzinklegirung wenig Blei (weniger als 2 bis 3 Proc.), so verflüchtigt sich dasselbe vollständig mit dem Zink und legt sich zum Theil im Porzellanrohr vor dem Schiffchen an; enthält dagegen die Legirung mehr Blei, so verflüchtigt sich dasselbe nur zum Theil, während der Rest beim Kupfer zurückbleibt (M. Burstyn **)).

b. Die unten (159) zu besprechende von A. W. Hofmann angege- 137
bene Methode zur Trennung des Kupfers vom Cadmium (Kochen der gefällten Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich das Schwefelcadmium löst, das Schwefelkupfer aber ungelöst bleibt, eignet sich auch zur Scheidung des Kupfers vom Zink (G. C. Wittstein ***)).

6. Kupferoxyd von Eisenoxyd. Eine der ältesten Methoden 138
zur Trennung beider Oxyde besteht darin, dass man die Lösung derselben mit Ammon fällt und das Eisenoxyd von der ammoniakalischen Kupferoxydlösung abfiltrirt. Will man aber auf diese Weise genaue Resultate erreichen, so muss man die Fällung je nach der Kupfermenge zwei auch drei Mal, überhaupt so oft wiederholen, bis das Filtrat nicht mehr blau gefärbt erscheint, sonst bleibt das Eisenoxyd kupferhaltig.

7. Kupferoxyd von Nickeloxydul. Man verdampft die salpeter- 139
saure Lösung, wenn eine solche vorliegt, unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne, löst die Chloride in Wasser, fügt etwa das doppelte Gewicht der anwesenden Metalle reinen Weinsteins zu, erwärmt ein wenig, um die Auflösung zu begünstigen und fügt eine Lösung von Kalihydrat in Alko-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 334. **) Dingler's polyt. Journ. 177. 296 und ganz eingehend Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 25. ***) Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 253 u. 9. 102. †) Daselbst 7. 255. ††) Americ. Chemist 2. 136. †††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 1. *) Compt. rend. 36. 224. — Journ. f. prakt. Chem. 58. 380. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 175. ***) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 17. 461. — Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 202.

hol nach und nach zu, bis der erst gebildete, aus den Oxydhydraten bestehende Niederschlag sich wieder gelöst hat. Nach dem Erkalten fügt man eine Lösung von reinem Traubenzucker zu und kocht eine oder zwei Minuten lang. Das Kupfer schlägt sich als Oxydul nieder. Nachdem man sich durch Zusatz eines Tropfens Zuckerlösung zu der geklärten Flüssigkeit überzeugt hat, dass die Ausfällung vollständig ist, filtrirt man ab und bestimmt das Kupfer entweder durch Glühen, Behandeln mit Salpetersäure und nochmaliges Glühen als Oxyd oder als Sulfür (§. 119. 3. c.) oder maassanalytisch §. 119. 4. e. — Die das Nickel enthaltende Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, glüht den Rückstand, entfernt das kohlensaure Kali durch Auswaschen, glüht noch einmal, löst in Königswasser und fällt das Nickel durch Kalilauge nach §. 110. 1. a. (Dewilde*). Das Kupferoxydul muss rasch abfiltrirt und ausgewaschen werden, sonst geht ein Theilchen wieder in Lösung; die Methode ist umständlich und keineswegs genauer als die Trennung durch Schwefelwasserstoff.

8. Wismuth von den Metallen der vier ersten Gruppen, mit Ausnahme des Eisenoxyds. Man fällt das Wismuth nach §. 120. 4. (Seite 344) als basisches Chlorwismuth und bestimmt es als Metall; alle übrigen Basen bleiben vollständig in Lösung. Resultate sehr befriedigend (H. Rose**). 140

9. Cadmiumoxyd von Zinkoxyd. Man bringt beide in möglichst neutrale salzsaure oder salpetersaure Lösung, fügt eine hinreichende Menge Weinsteinsäure zu, dann Kali- oder Natronlauge, bis die Reaction der klaren Lösung deutlich alkalisch ist. Man verdünnt jetzt mit einer nicht zu geringen Menge Wasser und kocht $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang. Hierbei fällt alles Cadmium als alkalifreies Oxydhydrat nieder (nach §. 121 zu bestimmen), während das Zink vollständig gelöst bleibt (nach §. 108. 1. b. zu bestimmen), Aubel und Ramdohr***). Die mitgetheilten Belege sind befriedigend. Da die Trennung nur bei richtigen Verhältnissen gut gelingt, so gebe ich nachstehend die von Aubel und Ramdohr mit besonders gutem Erfolg angewandten Mengen. Etwa 1 Grm. ZnO und etwa 1 Grm. CdO wurden in Salzsäure gelöst, 30 Grm. Weinsteinsäurelösung zugesetzt (welche in 1 Grm. 0,23 Grm. Weinsteinsäure enthielt), 50 Grm. Natronlauge von 1,16 specif. Gew. und 120 Grm. Wasser zugefügt und 2 Stunden lang gekocht. — (Das Kochen darf auf keinen Fall in Glasgefässen vorgenommen werden, am besten würden sich Platin- oder Silberschalen eignen.) 141

10. Blei-, Wismuth-, Cadmium- und Kupferoxyd von Manganoxydul. Hat man eine Lösung, welche Manganoxydul und eine der anderen Basen enthält, so fällt man die heisse Lösung mit kohlensaurem Natron, wäscht den Niederschlag erst durch Decantation, dann auf 142

*) Chem. News 1863. VII, 49. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 72.

) Pogg. Annal. 110. 429. *) Annal. d. Chem. u. Pharm. 103. 33.

dem Filter mit siedendem Wasser aus, trocknet, glüht andauernd, wägt und bestimmt in einer Probe des Rückstandes das Mangan volumetrisch (72). Ist Blei-, Wismuth-, Cadmium- oder Kupferoxyd in genügender Menge vorhanden, so hat der Rückstand die Formel:

$$Mn_2O_3 + xMO, \text{ beziehungsweise}$$
$$Mn_2O_3 + xBiO_3$$

Krieger *). Man versäume nie — durch Zusatz von etwas Schwefelammonium zum Filtrate — zu prüfen, ob durch kohlensaures Natron die Oxyde vollständig niedergeschlagen worden sind. — Bei Fällung von Kupferoxyd durch kohlensaure Alkalien ist die Flüssigkeit so zu verdünnen, dass sie im Liter nur etwa 1 Grm. Kupfer enthält, das kohlensaure Alkali wird in geringem Ueberschuss zugefügt und das Ganze ungefähr eine halbe Stunde im Kochen erhalten, wobei das blaugrüne basisch-kohlensaure Salz dunkel, feinkörnig und leicht auswaschbar wird (W. Gibbs und E. R. Taylor **).

II. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von einander.

§. 163.

Uebersicht:

Silberoxyd von . . .	Kupferoxyd:	143. 148. 150. 164. 165.
„ „	Cadmiumoxyd:	143. 148. 150.
„ „	Wismuthoxyd:	143. 147. 150. 161.
„ „	Quecksilberoxyd:	143. 148. 150. 158. 160.
„ „	Bleioxyd:	143. 146. 147. 150. 155. 164. 165.
Quecksilberoxyd von	Silberoxyd:	143. 148. 150. 158. 160.
„ „	Quecksilberoxydul:	144.
„ „	Bleioxyd:	145. 146. 147. 150. 158. 160.
„ „	Wismuthoxyd:	145. 147. 150. 151. 158.
„ „	Kupferoxyd:	145. 149. 150. 158. 160.
„ „	Cadmiumoxyd:	145. 150. 158.
Quecksilberoxydul von	Quecksilberoxyd:	144.
„ „	Kupferoxyd:	144.
„ „	Cadmiumoxyd:	144.
„ „	Bleioxyd:	144. 146.
	vergleiche ausserdem Quecksilberoxyd von den anderen Metallen.	
Bleioxyd von	Silberoxyd:	143. 147. 150. 155. 164. 165.
„ „	Quecksilberoxyd:	145. 146. 147. 150. 158. 160.
„ „	Quecksilberoxydul:	144. 146.
„ „	Kupferoxyd:	146. 147. 150. 152.
„ „	Wismuthoxyd:	146. 147. 152. 161. 162.
„ „	Cadmiumoxyd:	146. 147. 150.
Wismuthoxyd von .	Silberoxyd:	143. 147. 150. 161.
„ „	Bleioxyd:	146. 147. 152. 161. 162.
„ „	Kupferoxyd:	147. 150. 151. 153. 161.
„ „	Cadmiumoxyd:	147. 150. 151. 152. 157.
„ „	Quecksilberoxyd:	145. 147. 150. 151. 158.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 264. **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 258.

Kupferoxyd von . .	Silberoxyd:	143. 148. 150. 164. 165.
„ „	Bleioxyd:	146. 147. 150. 152.
„ „	Wismuthoxyd:	147. 150. 151. 153. 161.
„ „	Quecksilberoxyd:	145. 149. 150. 158. 160.
„ „	Quecksilberoxydul:	144.
„ „	Cadmiumoxyd:	149. 150. 152. 154. 156. 159.
„ „	Kupferoxydul:	163. 165.
Cadmiumoxyd von .	Silberoxyd:	143. 148. 150.
„ „	Bleioxyd:	146. 147. 150.
„ „	Wismuthoxyd:	147. 150. 151. 152. 157.
„ „	Kupferoxyd:	149. 150. 152. 154. 156. 159.
„ „	Quecksilberoxyd:	145. 150. 158.
„ „	Quecksilberoxydul:	144.

1. *Methoden, welche auf der Unlöslichkeit einzelner Chlormetalle in Wasser oder Weingeist beruhen.*

a. Silberoxyd von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Wismuthoxyd, Quecksilberoxyd, Bleioxyd. 143

α. Um Silberoxyd von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd und Wismuthoxyd zu trennen, fügt man zu der überschüssige Säure enthaltenden salpetersauren Lösung Salzsäure so lange noch ein Niederschlag entsteht, und trennt das Chlorsilber von der die übrigen Oxyde enthaltenden Lösung nach §. 115. 1. a. — Bei Anwesenheit von Wismuth erhitzt man das Chlorsilber nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit nochmals mit Salpetersäure und wäscht es erst mit verdünnter Salpetersäure und dann erst mit Wasser aus.

β. Will man Quecksilberoxyd von Silberoxyd durch Salzsäure trennen, so müssen ganz besondere Vorsichtsmaassregeln angewandt werden, weil eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd Chlorsilber löst (Wackenroder, v. Liebig*), H. Debray**). Obgleich diese Lösung durch Zusatz von soviel Salzsäure, als zur Ueberführung in Quecksilberchlorid erforderlich ist, oder auch durch Zusatz von essigsaurem Natron, das Chlorsilber grösstentheils ausscheidet, so kann man sich doch nie fest darauf verlassen, dass alles Silber gefällt ist. — Man versetze aus diesem Grunde die salpetersaure Lösung, die kein Quecksilberoxydul enthalten darf, in hinlänglich verdünntem Zustande und angesäuert mit Salpetersäure, so lange mit Salzsäure, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Absitzen filtrirt man die klare Flüssigkeit ab, erhitzt den Niederschlag, um ihn von etwa mitgefälltem basischem Quecksilbersalze sicher zu befreien, mit etwas Salpetersäure, fügt Wasser, dann einige Tropfen Salzsäure zu und filtrirt das Chlorsilber ab. Im Filtrate bestimmt man das Quecksilber als Schwefelquecksilber (§. 118. 3.) und prüft dieses schliesslich auf einen Gehalt an Silber, indem man es im

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 81. 128.

**) Compt. rend. 70. 849. — Zeitschr. f. Chem. 13. 349.

Wasserstoffstrome glüht, wobei etwa beigemengtes Silber als Metall zurückbleibt.

γ. Bei der Scheidung des Silbers von Blei setzt man zweckmässig essigsaures Natron zu, ehe man fällt. Die Flüssigkeit sei heiss, die Salzsäure ziemlich verdünnt. Man setze von letzterer nicht mehr zu, als gerade nöthig. Auf diese Weise lässt sich die Scheidung leicht bewirken, denn Chlorblei löst sich in essigsaurem Natron (Anthon). — Das Chlorsilber wird mit heissem Wasser ausgewaschen. — Aus dem Filtrate ist das Blei durch Schwefelwasserstoff zu fällen. — Will man den zuweilen störenden Einfluss des essigsauren Natrons vermeiden, so muss auf das Auswaschen des Chlorsilbers doppelte Sorgfalt verwendet werden. Zweckmässig reducirt man dann auch das gewogene Chlorsilber durch gelindes Glühen im Wasserstoffstrom und prüft das erhaltene Silber auf Bleigehalt. — In Betreff der Bestimmung höchst geringer Silbermengen neben grossen Bleimengen vergl. „Analyse der Weichbleie" im speciellen Theil.

δ. Zur Bestimmung des Silbers in Legirungen bedient man sich in den Münzstätten meistens der volumetrischen Silberbestimmung (§. 115. 5). Bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd setzt man, unmittelbar vor dem Zufügen der Kochsalzlösung, essigsaures Natron zu. — In den königl. grossbritann. Münzen in Ostindien wird das Silber als Chlorsilber abgeschieden und gewogen *).

b. Quecksilberoxydul von Quecksilberoxyd, Kupfer- 144
oxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd. — Man versetzt die stark verdünnte, kalte Lösung mit Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag (Quecksilberchlorür) entsteht, lässt denselben absitzen, filtrirt ihn auf einem gewogenen Filter ab, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Im Filtrate finden sich die übrigen Oxyde. — Soll sich die Trennung auf einen festen Körper erstrecken, der in Wasser unlöslich ist, so behandelt man denselben entweder geradezu in der Kälte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, oder man löst ihn in ganz verdünnter Salpetersäure auf und fällt erst nach starkem Verdünnen mit Wasser. — Stets ist darauf zu achten, dass durch die Art der Auflösung Quecksilberoxydul nicht in Oxyd übergeführt werde. — Ist Blei zugegen, so muss das Auswaschen des Quecksilberchlorürs mit Wasser von 60 bis 70° C. mit besonderer Sorgfalt geschehen, bis das Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gefällt oder gefärbt wird. Zur Sicherheit prüfe man zuletzt, ob das gewogene Chlorür beim vorsichtigen Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrome kein Schwefelblei hinterlässt.

c. Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul von Kupfer- 145
oxyd, Cadmiumoxyd, weniger gut von Wismuthoxyd und Bleioxyd. Ist Quecksilber als Oxyd oder als Oxyd und Oxydul zugegen, so fällt man dasselbe nach §. 118. 2. mittelst Salzsäure und phosphoriger

*) Chem. Centralbl. 1872. 202.

Säure als Chlorür. Der Niederschlag ist, namentlich bei Anwesenheit von Wismuth, erst mit Salzsäure enthaltendem, dann mit reinem Wasser auszuwaschen, bis das Waschwasser durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt oder gefärbt wird (H. Rose *). Ist Blei zugegen, so ist das (144) Gesagte zu beachten.

d. Die Methode, Bleioxyd von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und Wismuthoxyd dadurch zu scheiden, dass man die salpetersaure Lösung stark concentrirt, Salzsäure und Alkohol zufügt und das Chlorblei mit Alkohol auswäscht, ist nicht zu empfehlen. Sie steht an Genauigkeit der in (146) anzugebenden nach.

2. *Methoden, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds gründen.*

Bleioxyd von allen anderen Oxyden der fünften Gruppe. 146
Man versetzt die salpetersaure Lösung mit reiner Schwefelsäure in nicht zu geringem Ueberschuss, verdampft, bis das Schwefelsäurehydrat anfängt sich zu verflüchtigen, lässt erkalten, fügt Wasser zu (worin sich, wenn genug freie Schwefelsäure vorhanden ist, auch das schwefelsaure Quecksilberoxyd und Wismuthoxyd klar lösen) und filtrirt ohne Säumen das ungelöst bleibende schwefelsaure Bleioxyd von der die anderen Oxyde enthaltenden Lösung ab. Fürchtet man, dass der Rückstand nicht mehr genug freie Schwefelsäure enthält, so fügt man zu demselben verdünnte Schwefelsäure, bevor man Wasser zusetzt. — Den Niederschlag wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdrängt dieses zuletzt durch Weingeist, trocknet und wägt (§. 116. 3.). Aus dem Filtrate schlägt man die anderen Oxyde durch Schwefelwasserstoff nieder. Sollte Silberoxyd in einiger Menge zugegen sein, so ist diese Methode — wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Silberoxyds — nicht zu empfehlen. — Man kann alsdann, wie dies Eliot und Storer **) gethan, aus der mit salpetersaurem Ammon versetzten warmen Lösung den grössten Theil des Silbers durch Salmiak fällen, das Filtrat eindampfen, die Ammonsalze durch Glühen entfernen und im Rückstande die kleine Menge des in die Lösung übergegangenen Silbers von dem Blei nach Angabe mit Schwefelsäure trennen. — Zur Scheidung des Bleies von Wismuth auf der genannten Grundlage ist nach H. Rose ***) folgende Art zu operiren die beste. Sind beide Oxyde in einer verdünnten salpetersauren Lösung, wie dies in der Regel der Fall, so verdampft man bis zu einem geringen Volumen und fügt soviel Salzsäure zu, dass alles Wismuthoxyd dadurch gelöst wird; das Bleioxyd scheidet sich zum Theil als Chlorblei ab. Trübt sich eine Probe der klar abgegossenen Lösung schon bei Zusatz eines Tropfens Wasser, so muss man noch etwas Salzsäure zusetzen, bis erst

*) Pogg. Ann. 110. 534. **) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1860. Sept. 11. p. 52. — Zeitschr. f. anal. Chem. I, 389. ***) Pogg. Annal. 110. 432.

beim Zusatze mehrerer Tropfen Wasser bleibende Trübung eintritt. Die getrübten Flüssigkeiten werden zum Ganzen zurückgegeben und die Gläser mit Alkohol ausgespült. Man setzt nun verdünnte Schwefelsäure hinzu, lässt unter Umrühren einige Zeit stehen, fügt Weingeist von 0,8 specif. Gewicht hinzu, rührt gut um, lässt längere Zeit absitzen, filtrirt, wäscht das schwefelsaure Bleioxyd erst mit Alkohol aus, dem man eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt hat, dann mit reinem Alkohol. Man bestimmt es nach §. 116. 3. Das Filtrat versetzt man ohne Weiteres mit einer grossen Menge Wasser und verfährt mit dem gefällten basischen Chlorwismuth nach §. 120. 4.

3. *Methoden, welche sich auf das verschiedene Verhalten der Oxyde und Schwefelverbindungen zu Cyankalium gründen* (nach Fresenius und Haidlen*).

a. Bleioxyd und Wismuthoxyd von allen anderen Oxyden der fünften Gruppe. — Man versetzt die verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss, fügt (von Schwefelkalium freie) Cyankaliumlösung zu, erwärmt einige Zeit gelinde, filtrirt, wäscht aus. Auf dem Filter bleibt (alkalihaltiges) kohlensaures Blei- und Wismuthoxyd, in Lösung hat man die anderen Metalle als mit Cyankalium verbundene Cyanmetalle. Die weitere Trennung derselben ergibt sich aus dem Folgenden. Bei sehr genauen Analysen ist zu beachten, dass sich im Filtrate meist auch geringe Spuren von Wismuth finden, welche daraus durch Schwefelammonium gefällt werden können. 147

b. Silberoxyd von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und Cadmiumoxyd. — Man setzt zur Lösung, welche, wenn sie viele freie Säure enthält, zuvor mit Natron beinahe zu neutralisiren ist, Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages. In der Lösung hat man die Cyanverbindungen der vorhandenen Metalle, vereinigt mit Cyankalium zu löslichen Doppelsalzen. Man fügt jetzt verdünnte Salpetersäure zu bis zum Vorwalten. Hierdurch werden die Doppelverbindungen zerlegt, unlösliches Cyansilber schlägt sich bleibend nieder, während Cyanquecksilber gelöst bleibt, und Cyankupfer und Cyancadmium sich im Ueberschuss der Salpetersäure wieder lösen. Das Cyansilber ist nach §. 115. 3. zu behandeln. Enthält das Filtrat nur Quecksilber und Cadmium, so fällt man dasselbe geradezu mit Schwefelwasserstoff, wodurch die Schwefelmetalle vollständig niederfallen; enthält es dagegen Kupfer, so erhitzt man das Filtrat erst mit Schwefelsäure, bis kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen ist, und fällt die entstandene Lösung mit Schwefelwasserstoff (§. 119. 3.). 148

c. Kupferoxyd von Quecksilberoxyd und Cadmiumoxyd. — Man versetzt die Lösung, wie in b., mit Cyankalium bis zur 149

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 129.

Wiederlösung des entstandenen Niederschlages, fügt noch etwas mehr Cyankalium, dann Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium zu, so lange ein Niederschlag entsteht. Hierdurch scheiden sich Schwefelcadmium und Quecksilbersulfid vollständig ab; während das Kupfer — als in Cyankalium gelöstes Schwefelkupfer — in Auflösung bleibt. Man lässt absitzen, decantirt mehrmals, übergiesst den Niederschlag der Sicherheit wegen nochmals mit etwas Cyankaliumlösung, erwärmt gelinde, filtrirt und wäscht die Schwefelmetalle aus. — Um im Filtrate das Kupfer zu bestimmen, verdampft man dasselbe unter Zusatz von Salpetersäure und Schwefelsäure, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden ist, und fällt sodann mit Schwefelwasserstoff (§. 119. 3.).

d. Alle Metalle der fünften Gruppe von einander. — 150
Man versetzt die verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron, dann mit Cyankalium im Ueberschuss, digerirt eine Zeit lang in gelinder Wärme und filtrirt. Auf dem Filter bleibt (alkalihaltiges) kohlensaures Blei- und Wismuthoxyd, welche weiter zu trennen sind. — Die Lösung versetzt man mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss, erwärmt gelinde, bis das anfangs mit dem Cyansilber ausgeschiedene Kupfercyanür sich wieder gelöst hat und filtrirt das ungelöst bleibende, nach §. 115. 3. zu bestimmende Cyansilber ab. — Zu dem Filtrate setzt man wiederum kohlensaures Natron bis zur Neutralität, dann Cyankalium und leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein. Man fügt nunmehr noch etwas Cyankalium zu (um etwa gefälltes Schwefelkupfer wieder zu lösen) und filtrirt den aus Quecksilbersulfid und Schwefelcadmium bestehenden Niederschlag von der alles Kupfer enthaltenden Lösung ab. Dieses bestimmt man, wie in c. angegeben, jene trennt man nach (145) oder (158).

4. *Methoden, welche auf der Bildung und Abscheidung unlöslicher basischer Salze beruhen.*

a. Wismuthoxyd von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Quecksilberoxyd (sowie von den Oxyden der vier ersten Gruppen, ausgenommen Eisenoxyd). Man fällt das Wismuth als basisches Chlorwismuth nach §. 120. 4. und schlägt im Filtrate Kupfer etc. durch Schwefelwasserstoff nieder. Resultate durchaus befriedigend (H. Rose*). 151

b. Wismuthoxyd von Bleioxyd und Cadmiumoxyd. Man scheidet das Wismuth nach §. 120. 1. c. als basisch-salpetersaures Wismuthoxyd ab und fällt im Filtrate Blei und Cadmium durch Schwefelwasserstoff. Resultate ganz befriedigend (J. Löwe**). 152

c. Wismuthoxyd und Kupferoxyd von Bleioxyd und Cadmiumoxyd. Man scheidet das Wismuth nach §. 120. 1. c. als basisch-salpetersaures Wismuthoxyd ab, erhitzt alsdann die Schale auf dem Wasserbade bis das neutrale salpetersaure Kupferoxyd vollständig in blaugrünes

*) Pogg. Ann. 110. 430. **) Journ. f. prakt. Chem. 74. 345.

basisches Salz übergegangen ist und bei Zusatz von Wasser keine blaue Lösung mehr entsteht. Man lässt erkalten, behandelt mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Ammon (1 : 500), filtrirt, wäscht mit gleicher Lösung aus und trennt in der Lösung Blei von Cadmium, im Rückstande Kupfer von Wismuth. Resultate sehr befriedigend (J. Löwe*).

5. *Methoden, welche auf der Löslichkeit einzelner Oxyde in Ammon oder kohlensaurem Ammon beruhen.*

a. Kupferoxyd von Wismuthoxyd.

α. Man versetzt die (salpetersaure) Lösung mit kohlensaurem Ammon 153
im Ueberschuss und erwärmt gelinde. Es scheidet sich das Wismuth als kohlensaures Oxyd aus, während das kohlensaure Kupferoxyd vom Ueberschuss des kohlensauren Ammons wieder gelöst wird. Da jedoch der erst entstehende Niederschlag meist noch etwas Kupfer enthält, so ist es erforderlich, denselben nach dem Auswaschen nochmals in Salpetersäure zu lösen und wieder mit kohlensaurem Ammon zu fällen. Diese Operation ist nöthigenfalls auch noch ein drittes Mal zu wiederholen. Beim Auswaschen kann man etwas kohlensaure Ammonlösung zusetzen. Im Filtrate wird, nachdem man durch Erwärmen das kohlensaure Ammon hat abdunsten lassen und nach vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure, das Kupfer als Kupfersulfür bestimmt (§. 119. 3.). Man erhält so ein ganz kupferfreies Wismuthoxyd, aber in die Kupferlösung geht etwas Wismuthoxyd über, daher die Scheidung so genaue Resultate nicht gibt als die (151) angegebene (H. Rose**).

β. Man versetzt die Lösung mit etwas Salmiak und tropft sie allmählich in verdünntes Ammon. Das Wismuth wird hierdurch als basisches Salz gefällt, während das Kupferoxyd als ammoniakalisches Doppelsalz aufgelöst bleibt (Berzelius). Der Wismuthniederschlag wird mit verdünntem Ammon gewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach §. 120 bestimmt. — In der ammoniakalischen Lösung bestimmt man das Kupfer. Auch bei dieser Methode ist doppelte Fällung, wie in α., zu empfehlen.

b. Kupferoxyd von Cadmiumoxyd. Man fügt kohlensaures 154
Ammon im Ueberschuss zu. Kohlensaures Cadmiumoxyd scheidet sich aus, während das Kupferoxyd mit etwas Cadmiumoxyd gelöst bleibt. Setzt man die Auflösung der Luft aus, so scheidet sich das noch gelöste Cadmiumoxyd aus, während das Kupferoxyd noch immer gelöst bleibt (Stromeyer). Letztere Lösung ist nach (153) zu behandeln. Scheidung bequemer, aber minder genau als nach (149) oder (159).

c. Chlorblei und Chlorsilber lassen sich auch durch Ammon- 155
flüssigkeit trennen, welche dieses löst, jenes als basisches Chlorblei zurücklässt. Man beachte, dass das Chlorsilber frisch und bei Lichtabschluss

*) Journ. f. prakt. Chem. 74. 345. **) Pogg. Annal. 110. 430.

gefällt sein muss. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man das Chlorsilber durch Salpetersäure. Es ist nothwendig, die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu prüfen, ob nicht wägbare Chlorsilbermengen durch Vermittelung der Ammonsalze in Lösung geblieben sind.

6. *Methode, welche auf der Fällung des Kupfers als Rhodanür beruht.*

Kupferoxyd von Cadmiumoxyd (und, vergl. (132), den Oxyden der Gruppen 1 bis 4). Man fällt das Kupfer nach §. 119. 3. b. als Rhodanür (Rivot) und aus dem Filtrate das Cadmium als Schwefelcadmium. Resultate gut (H. Rose). — Auch Palladium lässt sich auf diese Weise gut von Kupfer trennen (Wöhler*). 156

7. *Methode, welche sich auf das verschiedene Verhalten der chromsauren Salze gründet.*

Wismuth von Cadmium. Man fällt das Wismuth nach §. 120. 2. Das Filtrat enthält alles Cadmium. Man concentrirt es durch Abdampfen und fällt dann das Cadmium durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron nach §. 121. 1. a. (J. Löwe**), W. Pearson***). Die mitgetheilten Belege sind befriedigend. 157

8. *Methode, welche sich auf das verschiedene Verhalten der Schwefelmetalle zu Säuren gründet.*

a. Quecksilberoxyd von Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium, weniger gut von Blei. Man behandelt den aufs Beste ausgewaschenen Niederschlag der Schwefelmetalle mit völlig reiner, mässig verdünnter Salpetersäure in Siedhitze. Das Schwefelquecksilber bleibt ungelöst, die anderen Schwefelmetalle lösen sich. Bedingung des Gelingens ist, dass das Schwefelquecksilber reines, d. h. nicht mit fein zertheiltem Quecksilber gemengtes Sulfid ist (letzteres fällt bekanntlich bei Behandlung von Quecksilberoxydulsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff nieder) und ferner Abwesenheit allen Chlors. G. v. Rath†) bediente sich dieser in der qualitativen Analyse bekanntlich allgemein angewandten Methode mit Erfolg zur Trennung des Quecksilbers von Wismuth. 158

b. Kupferoxyd von Cadmiumoxyd. Man kocht die ausgewaschenen gefällten Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure und 5 Thle. Wasser) und filtrirt nach einiger Zeit das ungelöst gebliebene und nach §. 119. 3. zu bestimmende Schwefelkupfer von der alles Cadmium enthaltenden Lösung ab (A. W. Hofmann††). 159

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 140. 144. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 403.

**) Journ. f. prakt. Chem. 67. 469.

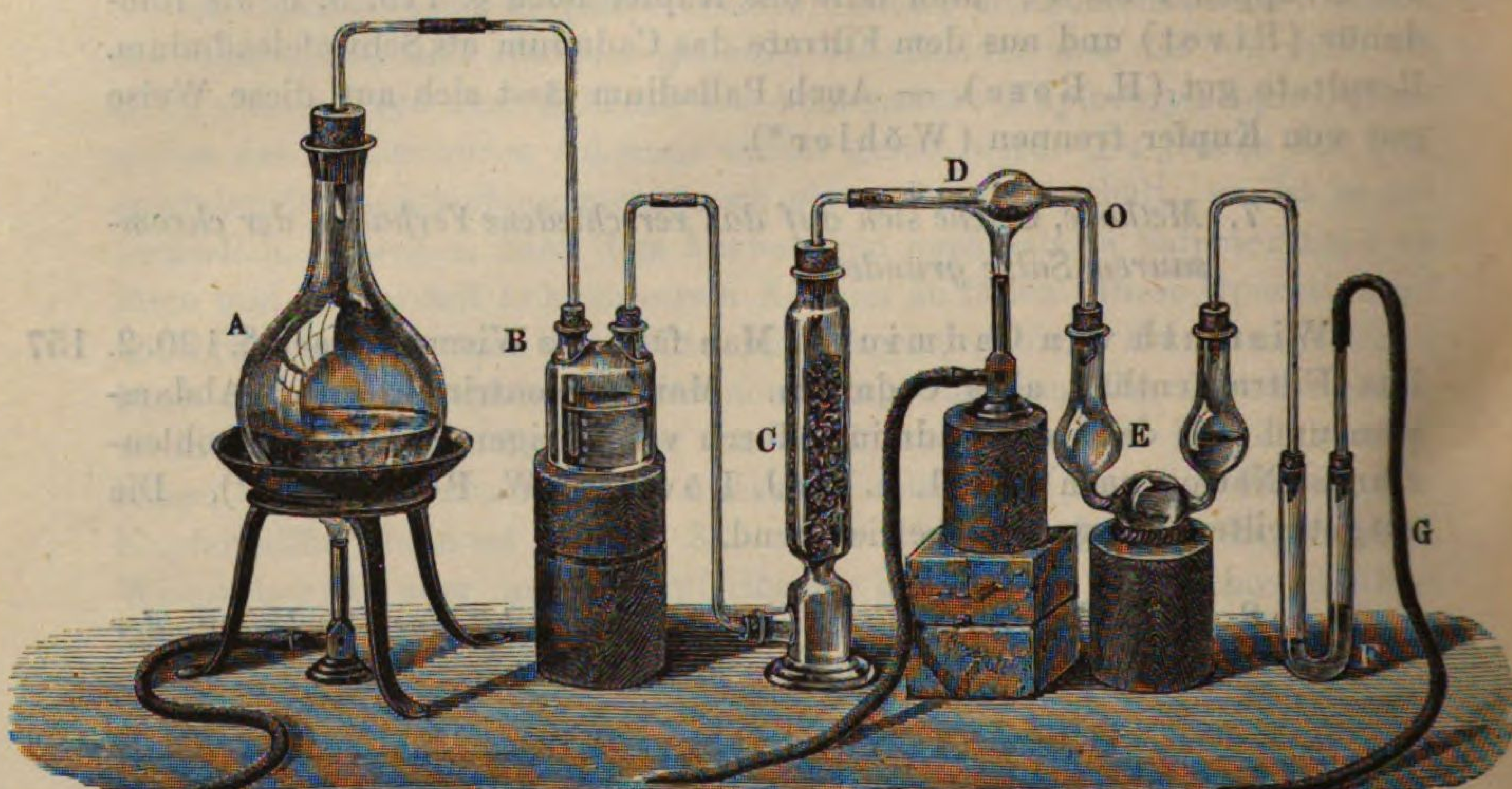
***) Philos. Magaz. XI, 204. — Journ. f. prakt. Chem. 68. 255.

†) Pogg. Annal. 96. 322. ††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 115. 286.

9. *Methoden, welche sich auf die Flüchtigkeit einzelner Metalle, Oxyde, Chloride oder Schwefelmetalle in der Hitze gründen.*

a. Quecksilber von Silber, Blei, Kupfer (überhaupt von den Metallen, deren Chloride nicht oder schwer flüchtig sind). — Man fällt durch Schwefelwasserstoff, sammelt den Niederschlag der Schwefelmetalle auf einem gewogenen Filter, trocknet ihn bei 100° C., wägt und mischt gleichmässig. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil in die Kugel *D*, Fig. 108, leitet einen langsamen Strom Chlorgas hindurch und erwärmt dieselbe 160

Fig. 108.



anfangs gelinde, allmählich bis zum schwachen Glühen. *G* verbindet man während der Operation mit einem feuchtes Kalkhydrat enthaltenden Schwefelsäureballon. — Zuerst destillirt Chlorschwefel ab, welcher sich mit dem in den Röhren *E* und *F* befindlichen Wasser umsetzt (S. 509); alsdann verflüchtigt sich das gebildete Quecksilberchlorid. Man erhält es theils in der Vorlage *E*, theils in dem hinteren Theile der Röhre *O*. Man schneidet denselben ab und spült das darin enthaltene Sublimat mit Wasser in die Vorlage *E*, mit deren Inhalt man auch das in *F* befindliche Wasser vereinigt. Die Lösung versetzt man mit Ammon im Ueberschuss, erwärmt gelinde, bis sich kein Stickgas mehr entbindet, säuert mit Salzsäure an und bestimmt alsdann in der von etwa noch ungelöstem Schwefel abfiltrirten, nicht mehr nach Chlor riechenden Flüssigkeit das Quecksilber nach §. 118. 3. Besteht der Rückstand nur aus Chlorsilber oder nur aus Chlorblei, so lässt sich derselbe geradezu wägen; enthält er dagegen mehrere Metalle, so reducirt man die Chlorverbindungen durch Glühen im Wasserstoffstrom und löst sie zum Behufe weiterer Trennung in Salpetersäure. — Man achte darauf, dass bei Anwesenheit von Blei die Schwefelmetalle im Chlorstrom und die Chlormetalle im Wasserstoff-

strom nur gelinde erhitzt werden dürfen, indem sich im anderen Falle leicht etwas Chlorblei verflüchtigt.

Will man das Quecksilber nicht durch directe Wägung, sondern aus der Differenz bestimmen, so kann man den Apparat sehr vereinfachen. Man muss aber alsdann zunächst beim Trocknen der Schwefelmetalle bei 100° C. grosse Sorgfalt anwenden. Die Methode ist deshalb nur dann räthlich, wenn neben viel Quecksilber nur eine geringe Menge eines anderen Metalles enthalten ist. Man wägt den getrockneten Niederschlag alle halbe Stunde und betrachtet das erhaltene niedrigste Gewicht als das richtige. Man glüht alsdann einen aliquoten Theil des Niederschlags im Wasserstoffstrom im Tiegel mit durchbohrtem Deckel, oder in einer Röhre mit eingeschobenem Porzellanschiffchen. Die Methode ist nur anwendbar, wenn neben dem Quecksilber nur ein anderes Metall zugegen ist. Man berechnet aus dem Rückstande im Tiegel oder Schiffchen, wieviel der ganze bei 100° C. getrocknete Niederschlag geliefert haben würde, berechnet dann seine Substanz auf Schwefelmetall, wie es in dem getrockneten Niederschlag enthalten war, und findet aus der Differenz das Schwefelquecksilber. — Beim Glühen in Wasserstoff liefert Schwefelsilber metallisches Silber, Kupfersulfid Kupfersulfür. Bei Anwesenheit von Blei ist die letzte Methode nicht anwendbar, weil das Schwefelblei im Wasserstoffstrom zu leicht an Gewicht abnimmt (§. 83. f.).

In Legirungen oder Oxydgemengen kann man das Quecksilber häufig ganz einfach aus dem Verlust beim Glühen, beziehungsweise beim Glühen in Wasserstoff bestimmen.

b. Wismuthoxyd von Silber-, Blei- und Kupferoxyd. — 161
Die Trennung geschieht genau nach derselben Art wie die des Quecksilbers von den genannten Metallen (160). — Die Methode ist namentlich dann bequem, wenn man die Metalle in einer Legirung zu trennen hat. Man achte darauf, das Erhitzen nicht zu weit zu treiben (weil sich sonst Chlorblei verflüchtigt), aber es hinlänglich lange fortzusetzen (weil sonst Wismuth im Rückstande bleibt). Als richtigste Temperatur zur Ausführung der Operation bezeichnet Aug. Vogel*) 360 bis 370° C. In die Röhren *E* und *F* (Fig. 108) gibt man salzsäurehaltiges Wasser und bestimmt darin das Wismuth nach §. 120.

10. *Ausfällung eines Metalles durch ein anderes oder die niedere Oxydationsstufe eines anderen im metallischen Zustande.*

a. Bleioxyd von Wismuthoxyd. — Man fällt die Lösung mit 162
kohlensaurem Ammon (§. 116 1. a. u. §. 120 1. a.), löst die ausgewaschenen kohlensauren Salze in Essigsäure, stellt in die in einer verschliessbaren Flasche befindliche Lösung einen gewogenen reinen Bleistab, füllt die Flasche mit Wasser fast voll, so dass das Blei nicht aus der Lösung herausragt, verschliesst die Flasche und lässt sie unter jeweiligem Um-

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 61.

schütteln 12 Stunden stehen. Man sammelt das gefällte, vom Blei abgespülte Wismuth auf einem Filter, löst es nach dem Auswaschen in Salpetersäure, verdampft die Lösung und bestimmt das Wismuth nach §. 120. Im Filtrate bestimmt man das Blei nach §. 116. Durch Zurückwägen des getrockneten Bleistabes findet man, welcher Theil davon diesem zugehört (Ullgren*).

Patera**) empfiehlt die Ausfällung aus verdünnter und verdünnt zu erhaltender salpetersaurer Lösung und räth das ausgefällte Wismuth erst mit Wasser, dann mit Alkohol auszuwaschen, auf ein kleines Filter zu bringen, zu trocknen und zu wägen. — Fürchtet man eingetretene Oxydation des fein zertheilten Wismuths, so ist Schmelzung mit Cyankalium zu empfehlen (§. 120. 4).

b. Kupferoxydul von Kupferoxyd. — Die genaue Bestimmung des Kupferoxyduls neben Kupferoxyd lässt sich gut mit Hülfe einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirken. Dessen Einwirkung auf Kupferoxydul wurde zuerst von H. Rose***) studirt. Nach Hampe†), welcher den Gegenstand mit grösster Sorgfalt weiter bearbeitet hat, verläuft die Einwirkung, genügende Verdünnung und Einwirkung in nur ganz gelinder Wärme vorausgesetzt, nach der Gleichung $3\,Cu_2O + 3\,(AgO, NO_5) + x\,HO = (4\,CuO, NO_5 + 3\,HO) + 2\,(CuO, NO_5) + 3\,Ag + (x - 3)\,HO$. — Man bringt das sehr fein zertheilte Gemenge der Oxyde mit der 200fachen Menge Wasser und einer mehr als genügenden Menge völlig reinen und neutralen salpetersauren Silberoxyds zusammen, erwärmt auf 40° C., lässt dann 3 Tage lang stehen, filtrirt ab, wäscht aus und bestimmt in dem in Salpetersäure gelösten Niederschlage das Silber als Chlorsilber. Je 3 Aeq. gefundenen Silbers entsprechen 6 Aequivalenten als Oxydul vorhanden gewesenen Kupfers. Bestimmt man nun in einer zweiten Portion der Substanz die Gesammtmenge des Kupfers, so ergibt sich die Menge des als Oxyd vorhandenen Kupfers aus der Differenz. 163

11. *Abscheidung des Silbers durch Cupellation.*

Um das Silber in Legirungen mit Kupfer, Blei etc. zu bestimmen, bediente man sich früher allgemein der Methode, welche man Cupelliren (Abtreiben auf der Capelle) nennt. Man schmelzt die Legirung mit so viel reinem Blei zusammen, dass auf 1 Thl. Silber 16 bis 20 Thle. Blei kommen, und erhitzt sie dann in einem kleinen Behälter (Capelle), welcher aus Knochenasche gepresst ist, in einer Muffel. Blei und Kupfer oxydiren sich, die Oxyde ziehen sich in die Poren der Capelle, das Silber aber bleibt unoxydirt und rein zurück. Ein Theil vom Gewicht der Capellenmasse saugt etwa das Oxyd von 2 Theilen Blei ein, wonach man die Grösse der Probe zu berechnen hat. — Ich habe diese Methode, welche in Laboratorien seltener angewandt wird, deshalb hier aufgenommen, 164

*) Berzelius' Jahresber. 21. 148. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 226.
***) Journ. f. prakt. Chem. 71. 412. †) Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 207.

weil sie eine der sichersten ist, um sehr kleine Mengen von Silber in Legirungen zu bestimmen (vergl. Malaguti und Durocher *), ferner W. Hampe **). In Betreff der Einzelnheiten des Verfahrens verweise ich auf den speciellen Theil „Bestimmung des Silbers im Bleiglanz".

12. *Methoden, die auf der maassanalytischen Bestimmung eines Oxydes beruhen.*

a. Kupferoxydul neben Kupferoxyd ***). — Man löst die Substanz, wenn erforderlich, im Kohlensäurestrom in Salzsäure und bestimmt in der Lösung das Kupferchlorid mittelst Zinnchlorürs nach §. 119. 4. d. (S. 339), während man in einer zweiten Portion der Substanz die Gesammtmenge des Kupfers nach einer der §. 119 angegebenen Methoden bestimmt. 165

Dass man Kupferoxydul neben Kupferoxyd auch auf Grundlage der Einwirkung des Eisenchlorids auf jenes bestimmen kann, ergibt sich aus dem S. 340 Gesagten.

b. Silberoxyd neben Blei- und Kupferoxyd. — Kleine Mengen Silber können neben Blei und Kupfer nach der Pisani'schen Methode §. 115. II. (Seite 309) bestimmt werden.

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd, Antimonoxyd (Antimonsäure), arsenige Säure, Arsensäure.

I. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von den Oxyden der fünf ersten Gruppen.

§. 164.

Uebersicht:

Gold von . . den Oxyden der Gruppe I bis III:	166.	171.		
„ „ „ „ „ „ IV:	166.	169.	171.	
„ „ Silber:	169.	188.		
„ „ Quecksilber:	169.	182.		
„ „ Blei:	169.	194.		
„ „ Kupfer:	169.	171.		
„ „ Wismuth:	169.	171.	194.	
„ „ Cadmium:	169.	171.		

*) Compt. rend. 29. 689. — Dingler 115. 276.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 221.

***) Die in der vorigen Auflage enthaltene Methode von Commaille (Compt. rend. 56. 309) kann nicht mehr mit Beruhigung angewandt werden, seit Stas (Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen v. J. S. Stas, übersetzt von Aronstein, Leipzig 1867, Seite 36) nachgewiesen hat, dass sich das durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung gefällte fein zertheilte Silber bei Luftzutritt reichlich in Ammoniak löst.

Platin von	. den Oxyden der Gruppe I bis III:	166. 172.
„ „	„ „ „ „ IV:	166. 170. 172.
„ „	Silber:	170. 188.
„ „	Quecksilber:	170. 172.
„ „	Blei:	170.
„ „	Kupfer:	170. 172.
„ „	Wismuth:	170. 172.
„ „	Cadmium:	170. 172.
Zinn von	. . den Oxyden der Gruppe I und II:	166. 175. 181.
„ „	„ „ „ „ III:	166. 175.
„ „	Zink:	166. 168. 173. 175.
„ „	Mangan:	166. 168. 175.
„ „	Nickel und Kobalt:	166. 168. 173. 175. 180.
„ „	Eisen:	166. 168.
„ „	Silber:	167. 168. 173. 180.
„ „	Quecksilber:	167. 168. 173.
„ „	Blei:	167. 168. 173. 180.
„ „	Kupfer:	167. 168. 173. 175. 180.
„ „	Wismuth:	167. 168.
„ „	Cadmium:	167. 168. 173. 175.
Antimon von	den Oxyden der Gruppe I und II:	166. 178.
„ „	„ „ „ „ III:	166.
„ „	Zink:	166. 168. 174.
„ „	Mangan:	166. 168.
„ „	Nickel und Kobalt:	166. 168. 174. 179. 180.
„ „	Eisen:	166. 168. 178.
„ „	Silber:	167. 168. 174. 180.
„ „	Quecksilber:	167. 168. 174. 176. 189.
„ „	Blei:	167. 168. 174. 180. 191.
„ „	Kupfer:	167. 168. 174. 178. 180. 192.
„ „	Wismuth:	167. 168.
„ „	Cadmium:	167. 168. 174.
Arsen von	. . den Oxyden der Gruppe I:	166. 178. 184. 186. 187.
„ „	„ „ „ „ II:	166. 177. 178. 184. 186. 187. 190.
„ „	„ „ „ „ III:	166. 185. 186.
„ „	Zink:	166. 168. 177. 183. 184. 186. 187.
„ „	Mangan:	166. 168. 177. 183. 185. 186. 187.
„ „	Nickel und Kobalt:	166. 168. 177. 179. 180. 183. 184. 185. 186. 187.
„ „	Eisen:	166. 168. 177. 178. 183. 185. 186.
„ „	Silber:	167. 168. 177. 180. 186.
„ „	Quecksilber:	167. 168. 186. 189.
„ „	Blei:	167. 168. 177. 180. 183. 184. 186. 190.
„ „	Kupfer:	167. 168. 177. 178. 180. 183. 184. 185. 186. 192. 193.
„ „	Wismuth:	167. 168. 177. 186.
„ „	Cadmium:	167. 168. 177. 184. 185. 186.

A. Allgemeine Methoden.

1. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Oxyde der sechsten Gruppe durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen beruht.*

Sämmtliche Oxyde der sechsten Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

Man leitet in die (am besten durch Salzsäure) saure Lösung Schwefelwasserstoff im Ueberschuss und filtrirt die gefällten (den Oxyden der sechsten Gruppe entsprechenden) Schwefelmetalle ab. 166

Von den §. 162. (127.) erwähnten Punkten ist *α.* *β.* und *γ.* auch hier zu berücksichtigen. In Betreff des Punktes *γ.* ist zu bemerken, dass, wenn man Antimon und Zinn in die daselbst angeführte Reihe von Metallen einschiebt, sie zwischen Cadmium und Quecksilber zu stehen kommen. — Was die besonderen Bedingungen betrifft, unter denen einzelne Metalle der sechsten Gruppe allein vollständig ausgefällt werden, so verweise ich hinsichtlich derselben auf das im vierten Abschnitt darüber Gesagte. Hier mache ich nur noch darauf aufmerksam:

α. Dass Arsensäure und Zinkoxyd, wie Wöhler gefunden hat, durch Schwefelwasserstoff nicht getrennt werden können, indem auch bei grossem Ueberschuss von Säure das Zink ganz oder theilweise mit dem Arsen gefällt wird. Hat man beide in Lösung, so muss daher die Arsensäure durch Erwärmen mit schwefliger Säure zuerst in arsenige Säure übergeführt werden, ehe man Schwefelwasserstoff einleitet.

β. Dass man bei Anwesenheit von Antimon zweckmässig Weinsäure zusetzt, weil es nur so gelingt, das Schwefelantimon frei von Chlorantimon zu erhalten, und dass das Schwefelantimon, wenn man es aus einer siedenden Lösung durch Schwefelwasserstoff fällt nach einiger Zeit schwarz und so dicht wird, dass es sich wie Sand aus der Flüssigkeit absetzt, wodurch das Filtriren und Auswaschen desselben sehr erleichtert wird (S. P. Schäfeler *), durch eigene Versuche bestätigt.

2. *Methode, welche auf der Löslichkeit der Schwefelmetalle der sechsten Gruppe in alkalischen Schwefelmetallen beruht.*

a. Die Oxyde der Gruppe VI. (ausgenommen Gold und Platin) von denen der Gruppe V. — Man fällt die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff unter Anwendung der Vorsichtsmaassregeln, welche im vierten Abschnitte für die einzelnen Metalle angegeben sind, und unter Berücksichtigung des in (166) Gesagten. Der Niederschlag besteht aus den Schwefelmetallen der Gruppen V. und VI. Man behandelt ihn, unmittelbar nach dem Auswaschen, mit überschüssigem gelbem Schwefelammonium. In der Regel bewirkt man dies am besten so, dass man das Filter flach in einer kleinen Porzellanschale ausbreitet, Schwefelammonium zufügt, eine Glasplatte oder besser ein grosses Uhrglas auflegt und auf dem be- 167

*) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1871. 279.

reits geheizten Wasserbade erhitzt (denn unnöthige Lufteinwirkung ist zu vermeiden). Man filtrirt nach Zusatz von etwas Wasser die klar über dem Niederschlage stehende gelbliche Flüssigkeit ab, übergiesst den Niederschlag nochmals mit Schwefelammonium, digerirt wiederum einige Zeit, wiederholt dies nöthigenfalls ein drittes und viertes Mal, filtrirt und wäscht die Schwefelmetalle der Gruppe V. mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. — Wenn Zinnsulfür zugegen ist, muss dem Schwefelammonium, wenn es nicht sehr gelb ist, etwas Schwefel als Pulver zugemischt werden. Bei Gegenwart von Kupfer, dessen Sulfid durch Schwefelammonium ein wenig gelöst wird, nimmt man besser statt dessen Schwefelnatrium. Dies kann jedoch nur dann geschehen, wenn kein Quecksilber zugegen ist, da sich Quecksilbersulfid in Schwefelnatrium löst.

Zu dem alkalischen Filtrate setzt man Salzsäure nach und nach in kleinen Portionen, zuletzt bis zum Vorwalten, lässt absitzen und filtrirt dann die (mit Schwefel gemengten) Schwefelmetalle der sechsten Gruppe ab.

Hierzu bemerke ich, dass es Schneider *) nicht gelang, Zweifach-Schwefelwismuth und Zinnsulfid durch Digeriren mit Schwefelkalium vollständig zu trennen, wohl aber kam er zum Ziel, als er in die kalische Lösung von weinsaurem Wismuthoxyd und Zinnoxydul (durch deren Umsetzung Wismuthoxydul und Zinnoxyd entstehen) Schwefelwasserstoff leitete.

Enthält eine Lösung viel Arsensäure neben kleinen Mengen Kupfer, Wismuth etc., so ist es bequem durch kurzes Behandeln derselben mit Schwefelwasserstoff diese Metalle (nebst einer sehr geringen Menge Schwefelarsen) auszufällen. Man filtrirt sie ab, behandelt mit Schwefelammonium (oder Schwefelkalium) und fügt diese Lösung nach dem Ansäuern zu der, welche die Hauptmenge der Arsensäure enthält und die nun weiter mit Schwefelwasserstoff behandelt wird (§. 127. 4. b.).

b. Die Oxyde der Gruppe VI. (ausgenommen Gold und 168
Platin) von denen der Gruppen IV. und V.

α. Man versetzt die Lösung mit Ammon bis zur Neutralität, dann, wenn nöthig, mit Salmiak und mit gelbem Schwefelammonium im geeigneten Ueberschuss, lässt im verstopften Kolben längere Zeit in mässiger Wärme digeriren und verfährt alsdann wie in (167). Namentlich ist wiederholtes Digeriren mit neuen Mengen von Schwefelammonium unerlässlich nöthig. Auf dem Filter bleiben die Schwefelmetalle der Gruppen IV. und V. Sie sind mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auszuwaschen. (Bei Gegenwart von Nickel hat diese Methode besondere Schwierigkeiten; auch von Schwefelquecksilber gehen leicht Spuren ins Filtrat über.) Bei Anwesenheit von Kupfer (und Abwesenheit von Quecksilber) nimmt man statt Ammon und Schwefelammonium Natron und Schwefelnatrium **).

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 64.

**) Gegen die Genauigkeit dieser Scheidung der Metalle der Gruppe VI. von denen

β. Hat man mit festen Verbindungen (Oxyden oder Salzen) zu thun, so ist es meist vorzuziehen, dieselben mit 3 Thln. trockenem kohlensauren Natron und 3 Thln. Schwefel in einem gut bedeckt zu haltenden Porzellantiegel über der Lampe zusammen zu schmelzen. Wenn der Inhalt vollkommen geschmolzen und der überschüssige Schwefel verdampft ist, lässt man erkalten und behandelt die Masse mit Wasser, welches die entstandenen Sulfosalze der Metalle der sechsten Gruppe löst, die Schwefelverbindungen der Gruppen IV. und V. dagegen zurücklässt. Auf diese Weise kann selbst geglühtes Zinnoxyd leicht auf einen Gehalt an Eisen etc. geprüft und solcher darin bestimmt werden (H. Rose). Mit der erhaltenen Lösung der Sulfosalze verfährt man wie in (167). Ist Kupfer zugegen, so kann sich mit den Schwefelmetallen der Gruppe VI. eine höchst geringe Menge Schwefelkupfer lösen. — Zuweilen löst sich auch etwas Schwefeleisen und färbt die Lösung grün. In dem Falle setzt man etwas Salmiak zu und digerirt, bis die Farbe der Lösung gelb geworden. — Anstatt des Gemenges von kohlensaurem Natron und Schwefel kann man sich auch fertiger Schwefelleber bedienen oder auch — nach Fröhde *) — die Substanz mit 4 bis 5 Thln. unterschwefligsauren Natrons schmelzen.

B. Speciellere Methoden.

1. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit einzelner Metalle in Säuren gründen.*

a. Gold von anderen Metallen der Gruppen IV. und V. in Legirungen. 169

α. Man erhitzt die Legirung mit reiner nicht zu concentrirter Salpetersäure (oder nach Umständen auch mit Salzsäure) zum Sieden. Das Gold bleibt ungelöst, die anderen Metalle lösen sich. Die Legirung sei fein zertheilt (gefeilt oder dünn ausgewalzt). — Behandelte man mit concentrirter Salpetersäure und nicht in Siedhitze, so könnte sich in Folge der Mitwirkung von salpetriger Säure etwas Gold lösen. — Diese Methode ist bei Gegenwart von Silber und von Blei nur anwendbar, wenn deren Menge mehr als 80 Proc. beträgt, andernfalls wird nicht alles Silber und Blei gelöst. Enthält daher eine Goldsilberlegirung weniger als

der Gruppen IV. und V. sind von Bloxam (Annal. d. Chem. u. Pharm. 83. 204) bedeutende Einwendungen gemacht worden. Derselbe fand, dass durch Schwefelammonium kleine Mengen von Schwefelzinn von viel Schwefelquecksilber oder Schwefelcadmium (1 : 100) nicht getrennt werden können, und dass namentlich die Trennung des Kupfers vom Zinn und Antimon (auch von Arsen) schlecht gelingt, indem fast alles Zinn beim Kupfer bleibt. — Ich kann letztere Angaben nicht bestätigen. Es hat vielmehr Herr Lucius in meinem Laboratorium ganz befriedigende Trennungen von Kupfer und Zinn mit gelblichem Schwefelnatrium ausgeführt. Man muss jedoch, wie oben angegeben, das Digeriren 3- bis 4mal mit nicht zu kleinen Mengen des Lösungsmittels wiederholen, wenn gute Resultate erzielt werden sollen.

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 405.

80 Proc. Silber, so schmelzt man sie mit 3 Thln. Blei zusammen, ehe sie der Behandlung mit Salpetersäure unterworfen wird. Das gewogene Gold ist durch Auflösen in verdünntem, kaltem Königswasser (nicht in heissem concentrirtem, worin sich auch Chlorsilber löst) auf seine Reinheit zu prüfen. Man erhält so, wenn eine Goldsilberlegirung behandelt wurde, in der Regel eine geringe Menge Chlorsilber. Erweist sich dieselbe als wägbar, so ist das Chlorsilber zu reduciren und das erhaltene Silber in Abzug zu bringen.

In den deutschen Münzstätten setzt man nach dem bei der Münzconferenz in Wien vereinbarten Verfahren auf je 1 Theil muthmaasslich vorhandenes Gold $2^1/_2$ Thle. reines Silber zu, hüllt beides in ein Papiertütchen und trägt dies in die Capelle ein, in welchem die erforderliche Menge Blei eben zu treiben angefangen hat *). Nachdem das Blei abgetrieben ist **), wird das Korn durch Hämmern oder Walzen gestreckt, geglüht und gerollt. Die Rollen werden erst mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, dann mit solcher von 1,3 behandelt, abgespült, geglüht und gewogen ***). Sie enthalten, selbst wenn man das Auskochen mit Salpetersäure von 1,3 wiederholt hat, immer noch 0,75 — 1,0 Tausendstel Silber, welches beim Auflösen in kaltem verdünntem Königswasser als Chlorsilber zurückbleibt (H. Rössler a. a. O.).

β. Man erhitzt die fein zertheilte (gefeilte oder ausgewalzte) Legirung in einer geräumigen Platinschale mit einer Mischung von 2 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure mit 1 Thl. Wasser, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet und das Schwefelsäurehydrat sich zu verflüchtigen beginnt; oder man schmelzt die Legirung mit saurem schwefelsaurem Kali zusammen (H. Rose). Durch Behandeln mit Wasser, zuletzt siedendem, trennt man das ungelöste Gold von den schwefelsauren Salzen der anderen Metalle. Es ist zweckmässig, die Operation mit dem abgeschiedenen Golde zu wiederholen und dies zuletzt auf seine Reinheit zu prüfen. Bei Anwesenheit von Blei ist die Methode nicht zu empfehlen.

γ. Die in *α*. und *β*. angegebenen Methoden lassen sich vereinigen, d. h. man kann das cupellirte und dünn ausgewalzte Metall zuerst mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in der Wärme behandeln, dann vollkommen auswaschen, das Gold nun mit concentrirter Schwefelsäure 5 Minuten

*) Enthält die abgewogene Probe Gold, gleich 0,25 Grm., 98 bis 92 Proc. Gold, so sind 3 Grm. Blei erforderlich, bei 92 — 87,5: 4, bei 87,5 — 75: 5, bei 75 — 60: 6, bei 60 — 35: 7, bei weniger 8 Grm.

**) Beim Abtreiben findet stets ein kleiner (etwa 1- bis 3000stel betragender) Goldverlust statt. Derselbe steigt mit der Menge des abzutreibenden Bleies und ist auch abhängig von dem Verhältnisse zwischen Silber und Gold. Je mehr Silber vorhanden ist, um so weniger Gold verliert man beim Abtreiben. Grössere Goldkörner erleiden endlich geringeren Verlust als kleinere (H. Rössler, Dingl. polyt. Journ. 206. 185. — Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 87).

***) Kunst- und Gewerbeblatt für Baiern 1857. 151. — Chem. Centralbl. 1857. 307. — Polyt. Centralbl. 1857. 1151. 1471. 1639.

zum Sieden erhitzen, wieder auswaschen und glühen. (Mascazzini, — Bugatti.)

b. Platin von anderen Metallen der Gruppen IV. und V. in Legirungen. — Man bewirkt die Scheidung durch Erhitzung der fein zertheilten oder zu dünnem Blech ausgewalzten Legirung mit reiner concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Wasser oder auch durch Schmelzung mit saurem schwefelsaurem Kali (169. β.), nicht aber mit Salpetersäure (legirtes Platin löst sich unter Umständen darin). 170

2. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Goldes als Metall gründen.*

Gold von allen Oxyden der Gruppen I. bis V., ausgenommen Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd. — Man fällt die salzsaure Lösung mit Oxalsäure nach §. 123. b. γ. oder auch wohl mit Eisenvitriol § 123. b. α. und filtrirt das Gold nach vollständiger Ausscheidung ab. Man versäume nicht, nach beendigter Reduction, eine hinreichende Menge Salzsäure zuzusetzen, damit sich nicht, aus Mangel an Lösungsmittel, in Wasser unlösliche oxalsaure Salze mit dem Golde niederschlagen. — Ist Gold von Kupfer zu trennen, so genügt der Zusatz von Salzsäure nicht, um das Gold rein zu erhalten, weil sich das mit demselben gefällte oxalsaure Kupferoxyd darin zu schwierig löst. E. Purgotti *) empfiehlt daher nach beendigter Fällung zu der siedend heissen Flüssigkeit vorsichtig Kalilauge bis zur Neutralität und nöthigenfalls noch neutrales oxalsaures Kali zuzusetzen. Es bildet sich dann oxalsaures Kupferoxyd-Kali, welches mit lasurblauer Farbe löslich ist. Nach dem Auswaschen ist das Gold rein. 171

3. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Platins als Kalium- oder Ammoniumplatinchlorid gründen.*

Platin von den Oxyden der vierten und fünften Gruppe, ausgenommen von Quecksilberoxydul, Bleioxyd und Silberoxyd. — Man fällt das Platin nach §. 124. mit Chlorammonium oder Chlorkalium und wäscht den Niederschlag mit Weingeist vollkommen aus. Das aus dem gefällten Ammonium- oder Kaliumplatinchlorid dargestellte Platin ist nach dem Wägen zu prüfen, ob es an schmelzendes saures schwefelsaures Kali kein Metall (namentlich kein Eisen) abgibt. 172

4. *Solche, welche sich auf die Abscheidung von in Salpetersäure unlöslichen Oxyden gründen.*

a. Zinn von anderen Metallen der Gruppen IV. und V. (nicht von Wismuth, Eisen, Mangan **) in Legirungen. — Man be- 173

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 128.

**) Enthält die Zinnlegirung Wismuth oder Mangan, so bleibt bei dem Zinnoxyd stets Wismuthoxyd oder Manganoxyd, welche durch Salpetersäure nicht ausgezogen wer-

handelt die zerkleinerte Legirung oder das durch Reduction von Oxyden im Wasserstoffstrome erhaltene Metallpulver mit Salpetersäure nach §. 126. 1. a. Das Filtrat enthält die übrigen Metalle in Form salpetersaurer Salze. — Da das Zinnoxyd leicht etwas Kupferoxyd, Bleioxyd und Eisenoxyd zurückhält, so muss man bei genauen Untersuchungen einen aliquoten Theil nach (168) *β*. darauf prüfen und solche bestimmen.

Um einen Kupfergehalt des Zinns von vorn herein zu vermeiden, empfiehlt Brunner die Legirung in Königswasser (1 Thl. Salpetersäure, 4 Salzsäure, 5 Wasser) zu lösen. Die Lösung wird darauf mit viel Wasser verdünnt und gelinde erwärmt. Man setzt jetzt Krystalle von kohlensaurem Natron zu, bis ein ordentlicher Niederschlag entstanden ist, und kocht. (Bei Anwesenheit von Kupfer muss der anfangs blaugrüne Niederschlag braun oder schwarz werden.) Nachdem die Flüssigkeit 10 bis 15 Minuten gekocht hat, lässt man sie abkühlen und fügt tropfenweise Salpetersäure zu, bis eine deutlich saure Reaction eingetreten ist und der Niederschlag nach mehrstündiger Digestion rein weiss geworden. Das so erhaltene Zinnoxyd ist frei von Kupfer, kann aber etwas Eisenoxyd enthalten, welches nach (168) *β*. abzuscheiden ist.

Ehe man das Zinnoxyd als rein betrachten kann, hat man auch zu untersuchen, ob dasselbe nicht Kieselsäure enthält, was oft der Fall ist. Man schmelzt zu dem Ende einen aliquoten Theil mit 3 bis 4 Thln. kohlensauren Natronkalis in einem Platintiegel, kocht mit Wasser aus, filtrirt, setzt Salzsäure zu, filtrirt etwa ausgeschiedene Kieselsäure ab, fällt aus der Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff und bestimmt dann im Filtrate die hier noch vorhandene Kieselsäure wie gewöhnlich (§. 140). Hat man beim Salzsäurezusatz schon Kieselsäure erhalten, so filtrirt man die zweite Portion auf demselben Filter ab (Khittel *).

b. Antimon von den Metallen der Gruppen IV. und V. in Legirungen (nicht von Wismuth, Eisen und Mangan). — Man verfährt wie in (173), filtrirt den Niederschlag ab und führt ihn durch Glühen in antimonsaures Antimonoxyd über (§. 125. 2.). Resultate nur annähernd, da sich etwas Antimonoxyd löst. Blei-Antimonlegirungen mit vorwaltendem Antimon räth Varrentrapp **) zuvor mit einer gewogenen Menge reinen Bleies zusammenzuschmelzen. 174

5. *Solche, welche sich auf die Ausfällung des Zinnoxyds durch neutrale Salze (z. B. schwefelsaures Natron) oder durch Schwefelsäure gründen.*

Zinn von den Oxyden der Gruppen I, II, III, sowie von Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickel- und Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd (Goldoxyd). Man fällt die salzsaure Lösung, welche alles Zinn als Oxyd (Chlorid) enthalten muss, nach §. 126. 1. b. durch 175

den können, — enthält sie Eisen, so löst sich dagegen, auch nach wiederholtem Abdampfen, Zinnoxyd mit dem Eisenoxyd (H. Rose, Pogg. Annal. CXII, 169. 170. 172).

*) Chem. Centralbl. 1857. 929. **) Dingl. polyt. Journ. 158. 316.

salpetersaures Ammon oder schwefelsaures Natron (nach Löwenthal) oder durch Schwefelsäure, welche nach H. Rose den Zweck gleich gut erreichen lässt. — Liegen Legirungen vor, so oxydirt man sie zuerst durch Digestion mit Salpetersäure, verdampft, wenn keine Einwirkung mehr erfolgt, die Salpetersäure in einer Porzellanschale zum grössten Theil, befeuchtet die Masse mit starker Salzsäure, und setzt nach einer halben Stunde Wasser zu, in welchem sich das Metazinnchlorid sammt den anderen Chloriden löst. — Goldzinnlegirungen löst man in Königswasser, verdampft den Säureüberschuss und verdünnt, ehe man mit Schwefelsäure fällt, mit vielem Wasser.

Man beachte, dass bei diesem Verfahren etwa anwesende Phosphorsäure sich ganz oder theilweise mit dem Zinnoxyd niederschlägt. — Nachdem der Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen worden, behandelt man denselben, nach Löwenthal, zweckmässig noch mit einer Mischung von 1 Thl. Salpetersäure (specif. Gew. 1,2) und 9 Thln. Wasser kochend, ehe man ihn aufs Filter bringt und völlig auswäscht. — Resultate sehr befriedigend. — Enthielt die Flüssigkeit Eisenoxyd, so fällt stets ein Theil desselben mit dem Zinnoxyd nieder. Man muss daher das Zinnoxyd nach (168) β auf Eisen prüfen, beziehungsweise dasselbe bestimmen und in Abzug bringen.

6. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des Schwefelquecksilbers in Salzsäure gründen.*

Quecksilber von Antimon. Man digerirt die gefällten Schwefelmetalle mit mässig starker Salzsäure in einem Destillirapparate. Das Schwefelantimon löst sich, während das Schwefelquecksilber zurückbleibt. Man setzt nach dem Austreiben allen Schwefelwasserstoffs Weinsteinsäure zu, verdünnt, filtrirt, mischt das Filtrat mit dem etwas Antimon enthaltenden Destillate und fällt mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelquecksilber kann als solches gewogen werden (Fr. Field *). 176

7. *Solche, welche sich auf die Ueberführung des Arsens und Antimons in arsensaures und antimonsaures Alkali gründen.*

a. Arsen von den Metallen und Oxyden der Gruppen II. IV. und V. — Hat man mit arsenig- oder arsensauren Salzen zu thun, so schmelzt man die Verbindung mit 3 Thln. kohlensaurem Natronkali und 1 Thl. Salpeter, hat man Legirungen zu analysiren, mit 3 Thln. kohlensaurem Natron und 3 Thln. salpetersaurem Kali, kocht den Rückstand mit Wasser aus und trennt die ungelöst bleibenden Oxyde oder kohlensauren Salze von der Lösung der arsensauren Alkalien, in welchen die Arsensäure nach §. 127. 2. zu bestimmen ist. Bei geringen Mengen von Arsen lassen sich die Schmelzungen in Platintiegeln vornehmen, bei grösseren müssen sie in Porzellantiegeln vorgenommen werden, indem alsdann 177

*) Chem. Soc. Quart. Journ. 12. 32.

die Platintiegel sehr leiden. Bei Anwendung von Porzellantiegeln wird die Masse durch Kieselsäure und Thonerde verunreinigt, worauf zu achten. Enthalten die Legirungen viel Arsen, so verflüchtigt sich, auch wenn man sehr vorsichtig arbeitet, leicht ein Theilchen desselben. Es ist alsdann besser, erst mit Salpetersäure zu oxydiren, dann zu verdampfen und den Rückstand nach Angabe mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali zu schmelzen.

b. Arsen und Antimon von Kupfer und Eisen, namentlich in 178
schwefelhaltigen Erzen. — Man suspendirt das höchst fein gepulverte Erz in reiner Kalilauge und leitet Chlor ein (vergl. Seite 512). Eisen und Kupfer scheiden sich als Oxyde ab, die Lösung enthält schwefelsaures, arsensaures und antimonsaures Kali (Rivot, Beudant und Daguin *).

c. Arsen und Antimon von Kobalt und Nickel. — Man ver- 179
dünnt die salpetersaure Lösung mit Wasser, fügt einen grossen Ueberschuss von Kali hinzu, erwärmt gelinde und leitet Chlor ein, bis der Niederschlag schwarz ist. Alles Arsen und Antimon ist in Lösung, die anderen Metalle sind als Sesquioxyde ausgeschieden (Rivot, Beudant und Daguin **).

8. *Solche, welche sich auf die Flüchtigkeit mancher Chlormetalle oder Metalle gründen.*

a. Zinn, Antimon, Arsen von Kupfer, Silber, Blei, Ko- 180
balt, Nickel. — Man behandelt die Schwefelmetalle im Strom ganz trockenen Chlorgases und verfährt dabei genau nach (160). Bei Anwesenheit von Antimon füllt man die Röhren *E* und *F* (Fig. 108) mit einer mit Salzsäure vermischten Lösung von Weinsäure in Wasser. — Auch die regulinischen Metalle lassen sich auf diese Art trennen. — Die Legirungen sind möglichst zu zerkleinern. Arsenmetalle werden auf letztere Art nur sehr langsam zerlegt. Bei Trennung von Arsen und Kupfer darf die Temperatur von 200° C. nicht überschritten werden, in die Vorlage bringt man zweckmässig Chlorwasser (Parnell ***). Trennt man Zinn und Kupfer auf diese Weise, so bleibt nach H. Rose's †) Erfahrungen eine geringe Spur von Zinn beim Chlorkupfer.

b. Zinnoxyd, Antimonoxyd (auch Antimonsäure), arsenige 181
und Arsensäure von Alkalien und alkalischen Erden. — Man mengt die feste Verbindung mit 5 Thln. reinem gepulvertem Salmiak in einem Porzellantiegel, bedeckt diesen mit einem concaven Platindeckel, auf welchen etwas Salmiak gestreut wird, und glüht gelinde, bis aller Salmiak entwichen ist, mengt dem Inhalte des Tiegels aufs Neue Salmiak zu und wiederholt die Operation, bis keine Gewichtsabnahme des Tiegels

*) Compt. rend. 1853. 835. — Journ. f. prakt. Chem. 61. 133.
**) Compt. rend. 1853. 835. — Journ. f. prakt. Chem. 61. 133.
***) Chem. News 21. 133. — Naumann's Jahresb. 1870. 1007.
†) Pogg. Annal. 112. 169.

mehr stattfindet. Unter diesen Umständen entweichen die Chlorverbindungen des Zinns, Antimons und Arsens, während die der Alkalien und alkalischen Erden zurückbleiben. Am raschesten erfolgt die Zerlegung von Alkalien enthaltenden Salzen. In Betreff der Verbindungen mit alkalischen Erden dagegen ist zu merken, dass die, welche Antimonsäure oder Zinnoxyd enthalten, meist bei zweimaligem Glühen mit Salmiak vollständig zerlegt werden (nur die Trennung der Magnesia von der Antimonsäure gelingt auf diesem Wege nicht vollständig). Die arsensauren alkalischen Erden endlich bieten die grössten Schwierigkeiten, — Baryt-, Strontian- und Kalkverbindungen werden gewöhnlich erst bei fünfmaliger Behandlung arsenfrei, und die arsensaure Magnesia lässt sich auf diesem Wege gar nicht vollständig zerlegen (H. Rose *). Nach Salkowski **) lässt sich arsensaurer Baryt schon durch einmaliges Glühen mit Salmiak in arsenfreies Chlorbaryum überführen; arsensaurer Kalk aber lieferte ihm selbst nach sechsmaliger Behandlung mit Salmiak einen noch Arsensäure enthaltenden Rückstand.

c. Quecksilber von Gold (Silber und überhaupt von den nicht 182
flüchtigen Metallen). Man erhitzt die gewogene Legirung in einem Porzellantiegel, glüht bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt und bestimmt das Quecksilber aus dem Verluste. Will man es direct bestimmen, so ist der Seite 323 Fig. 84 abgebildete Apparat zu wählen. Soll die Methode auf die Trennung des Quecksilbers von Metallen angewendet werden, die sich beim Glühen an der Luft oxydiren, so muss man die Operation in einer Wasserstoffatmosphäre (Seite 253 Fig. 79) vornehmen.

9. *Solche, welche sich auf die Flüchtigkeit des Schwefelarsens gründen.*

a. Arsensäure von den Oxyden des Mangans, Eisens, Zinks, 183
Kupfers, Nickels, Kobalts (weniger gut des Bleies, nicht des Silbers, Aluminiums, Magnesiums). Man glüht die arsensaure Verbindung, gleichgültig ob sie lufttrocken oder gelinde geglüht ist, mit reinem Schwefel gemengt unter einem guten Dunstabzuge in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas (Seite 253, Fig. 79; der durchbohrte Deckel muss in diesem Falle von Porzellan, er darf nicht von Platin sein). Alles Arsen verflüchtigt sich, die direct wägbaren Schwefelverbindungen des Mangans, Eisens, Zinks, Bleies, Kupfers bleiben zurück. Man bringt nach dem Wägen zu dem Rückstande eine neue Menge Schwefel, glüht wie vorher, wägt wieder und setzt dieses, sofern eine Abnahme des Gewichtes stattgefunden, fort, bis die zwei letzten Wägungen übereinstimmen. Gewöhnlich ist jedoch, wenn man die Verbindung mit dem Schwefel innig gemengt hatte, die Umwandlung des arsensauren Metalloxyds in Schwefelmetall schon nach dem ersten Glühen ganz vollendet. Resultate sehr gut. — Bei der Tren-

*) Pogg. Annal. 73. 582. — 74. 578. — 112. 173.
**) Journ. f. prakt. Chem. 104. 138.

nung des Nickels kann bekanntlich der Rückstand, weil er keine constante Zusammensetzung hat, nicht direct gewogen werden; man kann daher das Glühen im Wasserstoffstrome sparen, ein blosses Erhitzen des mit Schwefel gemengten arsensauren Nickeloxyduls genügt, um alles Arsen zu entfernen. Man setzt das mässige Erhitzen fort, bis auf der Innenseite des Porzellantiegels kein rothes Schwefelarsen mehr sichtbar ist. Wiederholung der Operation ist anzurathen. — Die Trennung des Arsens vom Kobalt gelingt auf diesem Wege selbst durch wiederholte Behandlung mit Schwefel nicht vollständig, wohl aber dann, wenn man den Glührückstand mit Salpetersäure oxydirt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Schwefel mengt und wiederum glüht. In gleicher Weise muss man auch mit Speiss- und Glanzkobalt operiren (H. Rose *). Es darf nicht vergessen werden anzuführen, dass Ebelmen **) schon vor längerer Zeit die Trennung der Arsensäure vom Eisenoxyd durch Glühen der Verbindung im Schwefelwasserstoffstrome lehrte.

10. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsensaures Quecksilberoxydul gründen.*

Arsensäure von den Alkalien, alkalischen Erden, von Zinkoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd. — Man verfährt genau wie bei der Abscheidung der Phosphorsäure durch Quecksilber (§. 134. b. γ.). Im unlöslichen Rückstande kann die Arsensäure nicht so bestimmt werden, wie die Phosphorsäure, man muss vielmehr, wenn man die Arsensäure nicht aus dem Verlust, sondern direct bestimmen will, zur Trennung derselben vom Quecksilberoxydul eine der Methoden anwenden, welche in diesem Paragraphen angegeben sind. Mit dem Filtrate verfährt man nach §. 135. k. α. (H. Rose). 184

11. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsensaure Ammonmagnesia gründen.*

Arsensäure von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Eisenoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Thonerde. Man versetzt die salzsaure Lösung, welche alles Arsen als Arsensäure enthalten muss, mit soviel Weinsteinsäure, dass sie bei dem nun vorzunehmenden Uebersättigen mit Ammon klar bleibt, fällt die Arsensäure nach §. 127. 2. als arsensaure Ammon-Magnesia, filtrirt diese nach geeignetem Absitzen ab, wäscht sie ein Mal mit einer Mischung von 3 Wasser und 1 Ammonflüssigkeit aus, löst sie wieder in etwas Salzsäure, fügt eine ganz geringe Menge Weinsteinsäure zu, übersättigt wieder mit Ammon, fügt noch etwas Chlormagnesium-Chlorammonium zu, lässt absitzen und bestimmt den jetzt reinen Niederschlag nach §. 127. 2. — Im Filtrate kann man die Basen der vierten und fünften Gruppe durch Schwefelammonium fällen; 185

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 413.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 3. Reihe, Bd. XXV, S. 98.

ist Thonerde zugegen, so verdampft man die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Lösung unter Zusatz von kohlensaurem Natron und etwas Salpeter zur Trockne, schmelzt und bestimmt die Thonerde in dem Rückstande. — Die Methode ist mehr geeignet, um grössere, als um sehr kleine Mengen von Arsen von den genannten Oxyden zu trennen, weil bei kleineren Quantitäten die geringen in Lösung bleibenden Antheile der arsensauren Ammonmagnesia auf die Genauigkeit des Resultates schon bedeutend influiren.

12. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsenmolybdänsaures Ammon gründen.*

Arsensäure von allen Oxyden der Gruppen I. bis V — Man 186
scheidet die Arsensäure nach §. 127. 2. b. ab, wobei längeres Erhitzen auf 100° C. unerlässlich. Die Bestimmung der Basen nimmt man am bequemsten in einer besonderen Portion vor.

13. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des arsensauren Eisenoxyds gründen.*

Arsensäure von den Basen der Gruppen I. und II., sowie 187
von Zinkoxyd, Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul. — Man versetzt die salzsaure Lösung mit einer genügenden Menge reinen Eisenchlorids und fällt alsdann nach Abstumpfung des grössten Theils der freien Säure durch kohlensaures Natron das Eisenoxyd und mit ihm die Arsensäure durch kohlensauren Baryt in der Kälte oder durch essigsaures Natron in Siedhitze; der Niederschlag muss so basisch sein, dass er eine braunrothe Farbe hat. Die Methode eignet sich namentlich zur Abscheidung der Arsensäure, wenn auf eine Bestimmung derselben verzichtet wird. Eventuell kann aber auch in der salzsauren Lösung des basisch arsensauren Eisenoxyds das Arsen durch Fällung mit Schwefelwasserstoff bestimmt werden.

14. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit von Chlormetallen gründen.*

a. Silber von Gold. — Man behandelt die Legirung mit verdünn- 188
tem Königswasser kalt, verdünnt und filtrirt die Lösung des Chlorgoldes von dem Chlorsilber ab. Diese Methode ist nur dann ausführbar, wenn die Legirung weniger als 15 Proc. Silber enthält; denn bei grösserem Gehalte schützt das entstehende Chlorsilber die nicht zersetzten Antheile vor weiterer Einwirkung. — Auf gleiche Art kann auch Silber von Platin getrennt werden.

b. Quecksilberoxyd von den Sauerstoffverbindungen des 189
Arsens und Antimons. Man fällt aus der salzsauren Lösung das Quecksilberoxyd mittelst phosphoriger Säure als Chlorür (§. 118. 2.). Die Weinsäure, welche bei Anwesenheit von Antimon zugesetzt werden muss, beeinträchtigt die Reaction nicht (H. Rose *).

*) Pogg. Annal. 110. 536.

15. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit einiger schwefelsauren Salze in Wasser oder Weingeist gründen.*

a. Arsensäure von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd. 190
Man verfährt wie bei der Trennung der Phosphorsäure von den genannten Oxyden (§. 135. b.). Die Verbindungen dieser Basen mit arseniger Säure verwandelt man erst durch Erhitzen der salzsauren Lösung mit chlorsaurem Kali oder durch Brom in arsensaure Salze, ehe man Schwefelsäure zusetzt.

b. Antimon von Blei. Man behandelt die Legirung mit einer 191
Mischung von Salpetersäure und Weinsäure. Die Auflösung beider Metalle erfolgt rasch und leicht. Man fällt den grössten Theil des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd (§. 116. 3.), filtrirt, fällt mit Schwefelwasserstoff und behandelt, zur Scheidung des durch Schwefelsäure ungefällt gebliebenen Bleies von Antimon, die Schwefelmetalle nach (168) mit Schwefelammonium (A. Streng *).

16. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Kupfers als Rhodanür oder als Jodür gründen.*

Kupfer von Arsen und Antimon. Man fällt aus der geeignet 192
vorbereiteten Lösung das Kupfer nach §. 119. 3. b. als Rhodanür, lässt dasselbe absitzen, filtrirt, wäscht den Niederschlag zweckmässig unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammon aus (man erhält sonst leicht ein etwas trübes Filtrat) und bestimmt im Filtrate Antimon und Arsen, indem man die Lösung zunächst mit Schwefelwasserstoff fällt. Resultate gut. — Weniger gut ist die folgende Trennung durch Fällung des Kupfers als Jodür: Man löst in Salpetersäure oder Schwefelsäure, sorgt dass die Säure nur schwach vorwaltet, verdünnt mit reinem, oder — bei Anwesenheit von Antimon — Weinsäure enthaltendem Wasser und fällt das Kupfer nach Zusatz von schwefliger Säure mit Jodkalium als Jodür. Arsen und Antimon bleiben in Lösung (Flajolot). Resultate annähernd, weil in der Lösung in Folge ihres Gehaltes an überschüssiger schwefliger Säure etwas Kupferjodür gelöst bleibt. Zur Reduction des Kupferoxyds oder Chlorids Zinnchlorür zu verwenden, wie dies Fleischer **) räth, ist hier unthunlich, weil die Trennung des Zinns von Arsen und Antimon eine zu schwierige sein würde.

17. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Kupfers als oxalsaures Salz gründen.*

Kupfer von Arsen. Man setzt zur salpetersauren Lösung so 193
lange Ammon, als die blaue Fällung sich nicht wieder löst, und bewirkt hierauf die Lösung durch einen Ueberschuss oxalsauren Ammons. Man fügt nun vorsichtig Salz- oder Salpetersäure zu, bis die Reaction sauer ist, und lässt stehen. Das Kupfer scheidet sich fast ganz vollständig als

*) Dingl. polyt. Journ. 151. 389. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 256.

oxalsaures Salz ab, welches durch Glühen an der Luft in Oxyd überzuführen ist. Das Filtrat macht man ammoniakalisch und fällt die Spur noch gelösten Kupfers mit einigen Tropfen Schwefelammonium aus (F. Field *).

18. *Solche, welche sich auf das verschiedene Verhalten zu Cyankalium gründen.*

Gold von Blei und Wismuth. — Hat man diese Metalle gemeinschaftlich in Lösung, so lassen sie sich durch Cyankalium ganz auf dieselbe Weise trennen, welche zur Scheidung des Quecksilbers von Blei und Wismuth angegeben ist (147). Die Auflösung des Cyangold-Cyankaliums zersetzt man durch Einkochen mit Königswasser und bestimmt nach Austreibung der Blausäure das Gold nach einer der in §. 123 angegebenen Methoden. 194

II. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von einander.

§. 165.

Uebersicht:

Platin von Gold 195. 214. 215; — von Zinn, Antimon und Arsen 196.

Gold von Platin 195. 214. 215; — von Zinn 196. 213; — von Antimon und Arsen 196.

Zinn von Platin 196; — von Gold 175. 196. 213; — von Arsen 199. 206. 207. 208. 211. 212. 216. 217; — von Antimon 197. 201. 208. 209. 210. 212. 216; — Zinnoxydul von Zinnoxyd 221.

Antimon von Platin und Gold 196; — von Arsen 200. 201. 202. 203. 204. 206. 207; — von Zinn 197. 201. 208. 209. 210. 212. 216; — Antimonoxyd von Antimonsäure 220.

Arsen von Platin u. Gold 196; — von Zinn 199. 206. 207. 208. 211. 212. 216. 217; — von Antimon 200. 201. 202. 203. 204. 206. 207. 218; — Arsenige Säure von Arsensäure 198. 205. 219.

1. *Methode, welche sich auf die Ausfällung des Platins als Kaliumplatinchlorid gründet.*

Platin von Gold. — Man fällt aus der Lösung der Chlorverbindungen das Platin nach §. 124. b. und im Filtrate das Gold nach §. 123. b. 195

2. *Methoden, welche sich auf die Flüchtigkeit des Antimon- und Arsenchlorürs wie des Zinnchlorids gründen.*

a. Platin und Gold von Zinn, Antimon, Arsen. — Man erhitzt die fein zertheilten Legirungen oder die Schwefelmetalle in einem Strome von Chlorgas. Gold und Platin bleiben zurück, die Chloride der anderen Metalle verflüchtigen sich, vergl. (160). 196

b. Antimon von Zinn. Man fällt die das Zinn als Chlorür oder Oxydul, nicht als Chlorid oder Oxyd, enthaltende Lösung mit Schwefelwasser- 197

*) Chem. Gaz. 1857. 313. — Journ. f. prakt. Chem. 72. 183.

stoff, filtrirt und trocknet den Niederschlag (am besten in einer Asbest-Filterröhre) und leitet alsdann bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom trockenen salzsauren Gases über denselben. Das Schwefelantimon wie das Zinnsulfür gehen alsdann in die betreffenden Chlorverbindungen über, aber nur das Antimonchlorür entweicht mit dem Chlorwasserstoff und kann in Wasser aufgefangen werden. Wenn alles Antimonchlorür entwichen, löst man das Zinnchlorür in salzsäurehaltigem Wasser und bestimmt das Zinn in der Lösung nach §. 126 (Ch. Tookey *). Die Methode wird nur in seltenen Fällen Dienste leisten können, da es schwierig ist, die Bedingungen ihres Gelingens, d. h. die Herstellung eines von Zinnsulfid freien Niederschlages, einzuhalten.

c. *Arsenige Säure von Arsensäure.*

Man erhitzt die Substanz, in der eine Menge von nicht über 0,2 Grm. 198
arsenige Säure vorausgesetzt wird, mit 45 Grm. Chlornatrium, 135 Grm. arsenfreier Schwefelsäure von 1,61 specif. Gew. und 30 Grm. Wasser in einer Tubulatretorte mit eingelegter Platinspirale und eingesenktem Thermometer, bis die Temperatur auf etwa 125° C. gestiegen ist und bestimmt im Destillat wie im Destillationsrückstand das Arsen, im ersteren nach §. 127. 4. a, im letzteren nach §. 127. 4. b. — Das aus jenem erhaltene Arsensulfür entspricht der arsenigen Säure, das aus diesem gewonnene der Arsensäure. Resultate befriedigend (Rieckher **). — Ist die zu untersuchende Substanz eine verdünnte Flüssigkeit, so wird dieselbe mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht und — zuletzt am besten in der Tubulatretorte — auf etwa 20 CC. concentrirt. — Als Apparat empfehle ich den auf Seite 224 (Fig. 78) abgebildeten. Auf das Ausgangsende der Kugelröhre befestigt man zweckmässig noch ein Glasstückchen enthaltendes Glasrohr mit Kugel (ein sogenanntes Chlorcalciumrohr), um dem Entweichen von Arsenchlorür sicher vorzubeugen; in die Vorlagen kommt Wasser, die Glasstücke in dem Chlorcalciumrohr werden mit schwacher Natronlauge befeuchtet. Nach dem Versuch wäscht man die Glasstückchen aus und vereinigt die Flüssigkeit mit dem Inhalte der Vorlagen.

3. *Methoden, welche auf der Flüchtigkeit des Arsens und Schwefelarsens beruhen.*

a. Arsen von Zinn (nach H. Rose). — Man verwandelt in Schwe- 199
felmetalle oder Oxyde, trocknet bei 100° C. und erhitzt eine abgewogene Menge derselben unter Zusatz von etwas Schwefel anfangs gelinde, allmählich stärker in einer Kugelröhre, durch welche trockenes Schwefelwasserstoffgas streicht. Es verflüchtigt sich Schwefelarsen und Schwefel, während Schwefelzinn zurückbleibt. Um das Schwefelarsen aufzufangen,

*) Chem. Soc. J. XV. 462. — Journ. f. prakt. Chem. 88. 435. Jahresb. von Kopp u. Will 1862. 600. **) Pharmac. Centralhalle 11. S. 92.

verbindet man die Kugelröhre in der in (160) beschriebenen Weise mit vorgelegten Röhren, in welchen sich verdünnte Ammoniakflüssigkeit befindet. — Wenn auch bei weiterer Erhitzung sich kein Sublimat in dem kälteren Theile der Kugelröhre mehr zeigt, treibt man den Anflug von der Kugel weg, lässt erkalten und schneidet dann die Röhre oberhalb desselben ab. Das abgeschnittene Ende zerschneidet man in Stücke, erwärmt diese mit etwas Natronlauge, bis sich der Anflug gelöst hat, vereinigt diese Lösung mit der vorgeschlagenen ammoniakalischen Flüssigkeit, setzt Salzsäure, dann, ohne abzufiltriren, chlorsaures Kali zu und erwärmt gelinde, bis alles Schwefelarsen gelöst ist. Man filtrirt nun von dem Schwefel ab und bestimmt die Arsensäure nach §. 127. 2. Das in der Kugel enthaltene schwarzbraune Schwefelzinn kann, da es mehr Schwefel enthält, als der Formel SnS entspricht, nicht geradezu gewogen werden. Man wägt es daher und bestimmt in einem abgewogenen Theile das Zinn, indem man denselben durch Befeuchten mit Salpetersäure und Rösten in Zinnoxyd überführt (§. 126, 1. c.).

Hat man Zinn und Arsen als Legirung, so führt man sie am bequemsten durch vorsichtiges Behandeln mit Salpetersäure in Oxyde über. Will man sie in Schwefelmetalle verwandeln, so kann dies geschehen, indem man 1 Thl. der fein zertheilten Legirung mit 5 Thln. Soda und 5 Thln. Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel schmelzt bis zum ruhigen Fluss. Man löst dann in Wasser, filtrirt etwaiges Schwefeleisen oder dergleichen ab und fällt die Lösung mit Salzsäure.

Soll in der Legirung nur das Zinn direct, das Arsen dagegen aus der Differenz gefunden werden, so führt man in angegebener Art in Schwefelmetalle oder Oxyde über, mischt mit Schwefel und glüht in einem Porzellantiegel mit durchbohrtem Deckel im Schwefelwasserstoffstrome. Das zurückbleibende arsenfreie Zinnsulfür ist in Oxyd überzuführen und als solches zu wägen.

b. Arsen von Antimon, wenn beide legirt sind. — Man erhitzt **200**
die abgewogene Probe mit 2 Thln. Soda und 2 Thln. Cyankalium in einer Kugelröhre, durch welche man trockene Kohlensäure leitet, anfangs gelinde, allmählich heftig, bis sich kein Arsen mehr verflüchtigt. (Man hüte sich, die entweichenden Dämpfe einzuathmen. Zweckmässig steckt man den hinteren Theil der Kugelröhre in einen Kolben, in welchem sich alsdann das Arsen sublimirt.) Nach dem Erkalten behandelt man den Inhalt der Kugel erst mit einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser, dann mit Wasser und wägt das zurückbleibende Antimon. Das Arsen ergibt sich aus dem Verlust. — Man erhält durch dies Verfahren annähernde Resultate. Will man die Legirung geradezu, nicht unter einer Schlacke, in kohlensaurem Gas schmelzen, so muss man sehr vorsichtig erhitzen, sonst verflüchtigt sich viel Antimon. H. Rose empfiehlt letzteres Verfahren.

4. *Methoden, welche auf der Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons beruhen.*

a. Antimon von Zinn und Arsen (nach H. Rose). — Hat man 201
die Metalle im regulinischen Zustande, so oxydirt man die wohl zerkleinerte abgewogene Probe in einem Porzellantiegel mit allmählich zuzusetzender Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht, bringt die Masse im Wasserbade zur Trockne, schüttet sie in einen Silbertiegel, spült die im Porzellantiegel noch haftenden Portionen mit Natronlauge in den Silbertiegel, bringt zur Trockne, setzt die achtfache Menge festes Natronhydrat zu und schmelzt längere Zeit. Die erkaltete Masse behandelt man mit heissem Wasser, bis das Ungelöste feinpulverig erscheint, verdünnt etwas mit Wasser und setzt soviel Alkohol von 0,83 specif. Gewicht zu, dass das Volumenverhältniss desselben zum Wasser wie 1 : 3 ist. Nachdem man unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang hat stehen gelassen, filtrirt man, spült mit wässerigem Weingeist (1 Vol. Alkohol : 3 Vol. Wasser) nach und wäscht den Niederschlag auf dem Filter zuerst mit Weingeist, der auf 2 Vol. Wasser 1 Vol. Alkohol enthält, dann mit aus gleichen Raumtheilen gemischtem und endlich mit solchem aus, der auf 1 Vol. Wasser 3 Vol. Alkohol enthält. Den sämmtlichen weingeistigen Waschflüssigkeiten setzt man einige Tropfen kohlensaure Natronlösung zu. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis eine Probe, mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, sich nicht mehr färbt.

Das antimonsaure Natron spült man vom Filter ab, löst es in einer Mischung von Salzsäure und Weinsteinsäure, mit der man zuvor das Filter ausgewaschen hat, fällt mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das Antimon überhaupt nach §. 125. 1. — Bei grossem Zinngehalte der Legirung empfiehlt es sich, das erst erhaltene antimonsaure Natron nochmals mit Natronhydrat zu schmelzen etc.

Zu dem das Zinn und Arsen enthaltenden Filtrate fügt man Salzsäure, wodurch ein Niederschlag von arsensaurem Zinnoxyd entsteht, leitet, ohne vorher abzufiltriren, längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, lässt stehen, bis der Geruch danach fast verschwunden, und trennt dann die gewogenen und mit Schwefel gemengten Schwefelmetalle nach (199).

Enthält die Substanz nur Antimon und Arsen, so erhitzt man das alkoholische Filtrat unter öfterem Zusatz von Wasser, bis es kaum mehr nach Weingeist riecht, setzt Salzsäure zu und bestimmt die Arsensäure als arsensaure Ammonmagnesia (§. 127. 2.) oder als Schwefelarsen (§. 127. 4. b).

b. Sehr oft erhält man bei Mineralanalysen kleine Mengen von 202
Schwefelarsen und Schwefelantimon, gemischt mit Schwefel. Man trennt alsdann beide Metalle zweckmässig in der Art, dass man den Niederschlag, nach dem Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff, mit chlorfreier rother rauchender Salpetersäure oxydirt, die Lösung fast zur Trockne verdampft, den Rückstand mit kohlensaurem Natron versetzt bis zum

starken Vorwalten desselben, etwas salpetersaures Natron zufügt und die Schmelze so behandelt, wie es in (201) a. angegeben. — Hat man dagegen Schwefelzinn gemengt mit Schwefelantimon, so oxydirt man dieselben mit Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht und behandelt den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand so wie es in (201) a. angegeben.

c. Bestimmung des Schwefelarsens im käuflichen Schwefelantimon (nach Wackenroder). — Man verpufft 20 Grm. des fein 203
zerriebenen Schwefelantimons mit 40 Grm. salpetersaurem Natron und 20 Grm. kohlensaurem Natron, indem man das Gemenge nach und nach in einen rothglühenden hessischen Tiegel einträgt, zieht die stark geglühte Masse wiederholt mit Wasser aus, fällt aus dem mit Salzsäure angesäuerten und mit schwefliger Säure behandelten Filtrate das Arsen nebst einem kleinen Theile des Antimons mit Schwefelwasserstoff, digerirt den feuchten Niederschlag mit kohlensaurem Ammon, filtrirt, säuert das Filtrat an, leitet Schwefelwasserstoff ein und bestimmt das Arsen als Schwefelarsen nach 127. 4.

5. *Methoden, welche auf der Ausfällung des Arsens als arsensaure Ammonmagnesia beruhen.*

a. Arsen von Antimon. Man oxydirt die Metalle oder Schwe- 204
felverbindungen mit Königswasser, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali mit bromhaltiger Salzsäure oder durch Chlor in alkalischer Lösung (Seite 512. b.), fügt Weinsteinsäure, viel Chlorammonium, dann überschüssiges Ammon zu. (Hierdurch darf keine Fällung entstehen; ist es der Fall, so war die Menge des Salmiaks oder der Weinsteinsäure nicht genügend.) Man fällt alsdann die Arsensäure nach §. 127. 2. und bestimmt im Filtrate das Antimon nach §. 125. 1. — Da mit der arsensauren Ammonmagnesia basisch weinsaure Magnesia niedergefallen sein könnte, so erfordert es die Vorsicht, dass man den Niederschlag, nachdem er ein wenig ausgewaschen, wieder in Salzsäure löst und nochmals — unter Zusatz von etwas Magnesiamixtur — mit Ammon fällt. — Gute, bewährte Methode.

b. Arsensäure von arseniger Säure. Man versetzt die hin- 205
länglich verdünnte Lösung mit viel Salmiak, fällt dann die Arsensäure nach §. 127. 2. und bestimmt im Filtrate die arsenige Säure durch Fällung mit Schwefelwasserstoff (§. 127. 4.). — Da Ludwig *) beobachtete, dass bei zu grosser Concentration der Lösung mit der arsensauren Ammon-Magnesia arsenigsaure Magnesia niederfiel, so erfordert die Vorsicht, dass man den getrockneten und gewogenen Magnesianiederschlag in Salzsäure löst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff prüft. Ein sofort entstehender Niederschlag verräth den Gehalt an arseniger Säure.

c. Zinnoxyd und Antimonoxyd oder Antimonsäure von 206
Arsensäure. Lenssen **) trennte Zinnoxyd von Arsensäure mit gutem

*) Archiv für Pharm. 97. 24. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 114. 116.

Erfolge in der Art, dass er die durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen Oxyde mit Ammon und gelbem Schwefelammonium digerirte und aus der klaren Lösung das Arsen nach §. 127. 2. als arsensaure Ammon-Magnesia fällte. Beim Ansäuern des Filtrates scheidet sich das Zinn als Zinnsulfid aus. — Die Methode kann nur dann gute Resultate geben, wenn alles Arsen schon vor Zusatz des Schwefelammoniums als Arsensäure vorhanden war, denn aus einer Lösung von arseniger Säure in gelbem Schwefelammonium wird durch Magnesiamixtur das Arsen nicht gefällt. Die Methode eignet sich auch zur Trennung des Antimons vom Arsen.

6. *Methoden, welche sich auf das verschiedene Verhalten der frisch gefällten Schwefelmetalle gegen gelöstes saures schwefligsaures Kali, beziehungsweise Oxalsäure, gründen.*

a. Arsen von Antimon und Zinn (nach Bunsen*). Digerirt man frisch gefälltes Schwefelarsen mit schwefliger Säure und schwefligsaurem Kali, so wird der Niederschlag gelöst, kocht man, so trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel, der bei längerem Kochen zum grösseren Theil wieder verschwindet. Die Flüssigkeit enthält nach Verjagung der schwefligen Säure arsenigsaures und unterschwefligsaures Kali ($2\,AsS_3 + 8\,(KO, 2\,SO_2) = 2\,(KO, AsO_3) + 6\,(KO, S_2O_2) + S_3 + 7\,SO_2$). Schwefelantimon und Schwefelzinn zeigen diese Reaction nicht. Beide lassen sich daher einfach dadurch von Schwefelarsen trennen, dass man die Lösung der drei Schwefelmetalle in Schwefelkalium, nachdem man sie auf etwa 500 CC. verdünnt hat, mit einem grossen Ueberschuss, etwa einem Liter, einer ganz gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser fällt, die Flüssigkeit einige Zeit im Wasserbade mit dem Niederschlage digerirt und dann so lange kocht, bis etwa $1/3$ des Wassers und alle schweflige Säure verjagt und die Schwefelausscheidung verschwunden ist, was nach etwa anderthalbstündigem Kochen der Fall sein wird. Das zurückbleibende Schwefelantimon oder Schwefelzinn ist arsenfrei, das Filtrat enthält alles Arsen und kann unmittelbar durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. — Zum Behufe der Bestimmung des Arsens oxydirt Bunsen das trockene Schwefelarsen sammt dem Filter mit rauchender Salpetersäure, erwärmt die ein wenig verdünnte Lösung gelinde mit etwas chlorsaurem Kali (um die aus dem Papier gebildeten Substanzen vollständiger zu oxydiren) und bestimmt endlich das Arsen als arsensaure Ammonmagnesia. — Bei Trennung des Schwefelzinns von der Lösung des arsenigsauren Kalis ist zu beachten, dass man das Schwefelzinn mit concentrirter Kochsalzlösung auswaschen muss, weil beim Auswaschen mit reinem Wasser die Flüssigkeit trübe durchs Filter läuft. Sobald der Niederschlag vollständig mit Kochsalzlösung ausgewaschen ist, verdrängt man diese mit einer Lösung von essigsaurem Ammon, welche

*) Annal. der Chem. und Pharm. 106. 3.

einen kleinen Ueberschuss von Essigsäure enthält. Dieses letztere Waschwasser darf dem ersteren kochsalzhaltigen nicht zugefügt werden, da das essigsaure Ammon der vollständigen Ausfällung der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff entgegenwirkt.

Die Analysen, welche Bunsen als Belege angeführt hat, haben sehr befriedigende Resultate geliefert.

b. Zinn von Arsen und Antimon (nach F. W. Clarke *). Die Methode fusst auf folgender Grundlage: Frisch gefälltes, noch feuchtes Zinnsulfid löst sich bei mässig langem Kochen mit Wasser und überschüssiger Oxalsäure vollständig, und somit wird Zinn, als Chlorid, durch Schwefelwasserstoff aus heisser, Oxalsäureüberschuss enthaltender Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. — Die Schwefelverbindungen des Arsens werden beim Kochen mit Oxalsäurelösung kaum irgend angegriffen und Schwefelwasserstoff schlägt die gelösten Spuren sofort wieder nieder; — gefälltes Schwefelantimon löst sich beim Kochen mit Oxalsäure reichlicher, allein Schwefelwasserstoff schlägt das Antimon aus der Lösung wieder nieder. — 208

Daraufhin empfiehlt Clarke zu der Lösung der drei Metalle, welche das Zinn als Oxyd enthält, so viel Oxalsäure zu setzen, dass auf 1 Gramm Zinn etwa 20 Grm. Oxalsäure kommen. Die Lösung muss so concentrirt sein, dass die Oxalsäure beim Erkalten auskrystallisirt. Man leitet jetzt in die siedend heiss zu erhaltende Flüssigkeit 20 Minuten lang Schwefelwasserstoff, lässt noch eine halbe Stunde an einem warmen Orte stehen und filtrirt. Nach Clarke ist jetzt alles Arsen und Antimon, frei oder fast frei von Schwefelzinn niedergeschlagen, alles Zinn in Lösung. Aus letzterer erhält man das Zinn, indem man mit Ammon schwach alkalisch macht, soviel Schwefelammonium zusetzt, dass der zuerst gebildete Niederschlag sich wieder löst, das gelöste Sulfosalz durch einen Ueberschuss von Essigsäure zersetzt, den Niederschlag von Zinnsulfid an einem warmen Orte sich absetzen lässt und ihn dann nach §. 126. 1. c. bestimmt. Säuren, welche stärker sind als Essigsäure und die somit Oxalsäure in Freiheit setzen würden, dürfen nicht genommen werden. — Clarke empfiehlt zur Erzielung ganz genauer Resultate den Niederschlag von Schwefelantimon und Schwefelarsen wieder in einem alkalischen Schwefelmetall zu lösen, einen Ueberschuss von Oxalsäure zuzusetzen und mit Schwefelwasserstoffwasser zu kochen, um den letzten Rest von Zinn in Lösung zu bekommen. — Nach in meinem Laboratorium von Herrn Fr. Phillips angestellten vorläufigen Untersuchungen ist diese letztere Operation stets erforderlich zur Erlangung irgend brauchbarer Resultate. — Die sehr ungünstigen Resultate, welche G. C. Wittstein mittheilt **), lassen sich vielleicht auf den Umstand zurückführen, dass die von ihm angewandte Lösung zu viel freie Salzsäure enthielt, wodurch er in Siedhitze

*) Chem. News Bd. 21. p. 124. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 487,

**) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 19. 551.

eine ganz unvollständige Fällung erhielt und sich veranlasst fand, die Fällung in der Kälte zu beendigen. Bei den Versuchen des Herrn Phillips wurde die freie Salzsäure stets so weit möglich durch Kalilauge abgestumpft.

7. *Methoden, welche auf der Abscheidung regulinischer Metalle, beziehungsweise auf dem ungleichen Verhalten derselben zu Säuren beruhen.*

a. Zinn von Antimon, nach Gay-Lussac, etwas modificirt. 209
Man erwärmt einen gewogenen Theil der fein zertheilten Legirung (oder auch einer sonstigen Verbindung) mit Salzsäure, fügt chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis zu erfolgter Lösung, und theilt alsdann die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, a. und b. In a. fällt man beide Metalle durch einen Zinkstab, spült sie mit heissem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser rasch ab, wäscht mit Weingeist, dann mit Aether aus, trocknet bei 100° und wägt; — b. erwärmt man, nachdem man ziemlich viel Salzsäure zugesetzt hat, mit einem Zinnstreifen längere Zeit. — Durch diese Operation wird das Antimon vollständig als schwarzes Pulver abgeschieden und das Zinnchlorid zu Chlorür reducirt. Man spült das Antimon mit mässig verdünnter Salzsäure von dem Zinnstreifen ab, sammelt es auf einem gewogenen Filter, wäscht es erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist, zuletzt mit Aether, trocknet bei 100° und wägt. Die Quantität des Zinns ergibt sich als Differenz. — Da nach den Versuchen von A. W. Clasen *) sich gefälltes metallisches Antimon sowohl in heisser als in kalter Salzsäure von verschiedenem Verdünnungsgrade sehr wahrnehmbar löst, so wird ein Verlust an Antimon kaum zu vermeiden sein.

b. Zinn von Antimon, nach Tookey **) unter Berücksichtigung 210
der Verbesserungen von Clasen (a. a. O.) und von Attfield ***). Man bringt in die salzsaure, nöthigenfalls unter Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure oder von etwas chlorsaurem Kali bereitete fast siedende Lösung so lange möglichst reines (in verdünnter Salzsäure ohne oder wenigstens fast ohne Rückstand lösliches) Eisen (Streifen von Bandeisen oder blanken feinen Draht) als es sich noch löst. (Hierdurch wird das Antimon ausgefällt, das Zinn aber zu Zinnchlorür reducirt.) Nachdem alles Antimon ausgefällt und alles Eisen scheinbar gelöst ist, fügt man noch etwas Salzsäure hinzu, lässt absitzen, decantirt die Flüssigkeit und versucht, ob durch Eisen noch etwas gefällt wird. Hierdurch ist man einerseits gesichert, dass kein metallisches Eisen, andererseits, dass kein gelöstes Antimon mehr vorhanden. — Das Auswaschen des gefällten Antimons geschieht mit heissem, anfangs etwas angesäuertem Wasser, dann

*) Journ. f. prakt. Chem. 92. 477. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 440.
**) Journ. of the chem. soc. 15. 462. — Journ. f. prakt. Chem. 88. 435.
***) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 107.

mit Alkohol, der zuletzt noch durch etwas Aether verdrängt wird. Vor dem Wägen trocknet man bei 100°. Das Zinn ist aus dem eisenhaltigen Filtrate durch Schwefelwasserstoff zu fällen (§. 126. 1. c.) — Bei richtiger und vorsichtiger Ausführung liefert die Methode gute Resultate, vergl. Clasen a. a. O.

c. Bestimmung des Arsens in metallischem Zinn, nach Gay- 211
Lussac *). Man löst das laminirte oder durch Eingiessen in Wasser gekörnte Metall in einem Gemenge von 1 Aeq. Salpetersäure und 9 Aeq. Salzsäure in gelinder Wärme auf. Die Auflösung erfolgt ohne Gasentwickelung, es bildet sich Zinnchlorür und Chlorammonium. Das Arsen bleibt als Pulver zurück. $NO_5 + 9HCl + 8Sn = 8SnCl + NH_4Cl + 5HO$. Das Königswasser darf daher in nicht viel grösserem Verhältniss angewendet werden, als auf 8 Aeq. Metall 1 Aeq. NO_5 und 9 Aeq. HCl.

d. Viel Zinn von wenig Antimon und Arsen. Behandelt 212
man eine Legirung der drei Metalle in möglichst fein zertheiltem Zustande im Kohlensäurestrom mit starker Salzsäure, so löst sich alles Zinn zu Zinnchlorür. Ein Theil des Arsens und Antimons entweichen als Antimon- und Arsenwasserstoff, während ein anderer metallisch (beziehungsweise als feste Wasserstoffverbindung) zurückbleibt. Leitet man das Gas durch mehrere U-förmige Röhren, welche etwas chlorfreie rothe rauchende Salpetersäure enthalten, so wird Arsen wie Antimon oxydirt. Man verdünnt nach beendigter Auflösung den Inhalt des Kolbens mit luftfreiem Wasser, mischt, lässt absitzen und bestimmt in einem aliquoten Theile des bekannten Flüssigkeitsvolumens das Zinn gewichts- oder maassanalytisch; den Rest der Flüssigkeit filtrirt man, trocknet das Filter sammt Inhalt nach vollkommenem Auswaschen in einem Porzellantiegel, dampft darüber den Inhalt der U-förmigen Röhren ab und trennt im Rückstande Antimon und Arsen nach (201). Die Vorsicht erfordert, dass man einen aliquoten Theil der salzsauren Lösung nach (210) mit Eisen behandelt, um eventuell kleine Mengen Antimon zu entdecken und zu bestimmen, welche in die salzsaure Lösung übergegangen sein könnten.

e. Zinn von Gold. Von überschüssigem Zinn kann Gold auf 213
die Weise getrennt werden, dass man die fein zertheilte Legirung mit nur schwach verdünnter Schwefelsäure kocht, zu welcher man vorsichtig Salzsäure hinzugefügt hat. Das Zinn löst sich als Chlorür. Man erhitzt bis die Schwefelsäure anfängt sich stark zu verflüchtigen. Es wird dadurch Zinnoxyd gebildet, welches sich in der concentrirten Schwefelsäure auflöst, während das Gold fein zertheilt zurückbleibt. Bei Zusatz von viel Wasser schlägt sich das Zinnoxyd, gemengt mit fein zertheiltem Golde, als purpurrothe Fällung nieder. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure löst sich endlich das Zinnoxyd wieder, während das Gold rein zurückbleibt (H. Rose **).

*) Annal. de Chim. et de Phys. 23. 228. — Liebig und Kopp, Jahresb. 1847 und 1848. S. 968. **) Pogg. Annal. 112. 172.

f. Platin von Gold. Man behandelt die Lösung in Königswasser, 214
welche durch Abdampfen mit Salzsäure von Salpetersäure möglichst befreit ist, mit einer Lösung von Eisenchlorür und bestimmt das Gold nach §. 123. b. Aus dem Filtrate fällt man das Platin zweckmässig durch Schwefelwasserstoff nach §. 124. c.

8. *Methode, welche auf der Extraction des Goldes durch Quecksilber beruht.*

Bestimmung des Goldes in Platinerz. Man behandelt das 215
Mineral einige Stunden hindurch mit kleinen Mengen siedenden reinen Quecksilbers, giesst ab, wiederholt die Operation, wäscht mit heissem Quecksilber aus und destillirt sämmtliches Quecksilber sehr vorsichtig. Das Gold bleibt zurück (Deville und Debray). Die Vorsicht erheischt, den Rückstand näher zu prüfen.

9. *Methoden, welche auf der Ausfällung einzelner Metalle als Schwefelmetalle durch unterschwefligsaures Natron beruhen.*

Arsen und Antimon von Zinn. Man erhitzt die mit über- 216
schüssiger Salzsäure versetzte Lösung zum Sieden und fügt unterschwefligsaures Natron hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr orangefarben oder gelb, sondern weiss wird und die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel opalisirt. Arsen und Antimon werden vollständig gefällt, während alles Zinn in Lösung bleibt (Vohl *). Man bestimmt erstere, wenn sie einzeln vorhanden sind, nach §. 125. 1. und §. 127. 4. Sind beide zugleich vorhanden, so trennt man sie nach (201) oder (204). Im Filtrate bestimmt man das Zinn am besten nach §. 126. 1. c. — Lenssen **) wandte diese Methode dem Anscheine nach mit gutem Erfolge an. Ich habe in Betreff derselben minder günstige Erfahrungen gemacht. Da das Zinn bei Abwesenheit freier Salzsäure durch unterschwefligsaures Natron auch gefällt wird, so kann die Trennung nur dann gelingen, wenn die anwesende Salzsäure die Fällung des Zinns noch verhindert, ohne die des Antimons zu beeinträchtigen.

10. *Methode, welche auf der Ausfällung des Zinns als arsensaures Zinnoxyd beruht.*

Zinn von Arsen. Um im käuflichen zinnsauren Natron, welches 217
häufig viel arsensaures Natron enthält, das Zinn wie das Arsen zu bestimmen, hat Ed. Häffely ***) folgende Methode vorgeschlagen. Man versetzt die abgewogene Probe mit einer bekannten überschüssigen Menge von arsensaurem Natron, fügt Salpetersäure im Ueberschusse zu, kocht, filtrirt den sich ausscheidenden Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $2\,SnO_2, AsO_5 + 10$ aq. hat, ab, wäscht ihn aus und glüht ihn,

*) Annal. d. Chem. und Pharm. 96. 240. **) Annal. d. Chem. und Pharm. 114. 118. ***) Phil. Mag. X, 220. — Journ. f. prakt. Chem. 67. 209.

wodurch er unter Verlust seines Wassers in 2 SnO_2, AsO_5 übergeht. Im Filtrate bestimmt man den Ueberschuss der Arsensäure nach §. 127. 2. Aus dem gewogenen Niederschlage ergibt sich der Gehalt an Zinnoxyd; aus dem Niederschlage einerseits und der im Filtrate gefundenen Arsenmenge andererseits findet man, nachdem man die zugesetzte Quantität abgezogen hat, die Menge der Arsensäure.

11. *Methode, welche auf der Abscheidung des Arsens und Antimons aus Arsen- und Antimonwasserstoff beruht.*

Um in einem Gemenge von Arsen- und Antimonwasserstoff beide Metalle zu bestimmen, leitet man das Gas durch eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd. Der Antimonwasserstoff liefert Antimonsilber, während das Arsen unter Silberreduction als arsenige Säure in Lösung geht. Diese Art der Behandlung des Gasgemenges ist von A. W. Hofman*) zur qualitativen Nachweisung des Arsens und Antimons empfohlen worden. Sie lässt sich auch zur quantitativen Bestimmung der in Form von Wasserstoffverbindungen vorhandenen Metalle anwenden. Man filtrirt den aus Silber und Antimonsilber bestehenden Niederschlag ab und wäscht ihn aus. Die Lösung versetzt man mit Salzsäure in geringem Ueberschuss, filtrirt das Chlorsilber ab und fällt mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag enthält das Arsen als Sulfür, aber auch stets eine geringe Menge Antimonsulfür, welche noch nach (202) oder (207) zu trennen sind. — Den aus Antimonsilber und Silber bestehenden Niederschlag erhitzt man mit Weinsteinsäure unter Zusatz von ganz wenig Salpetersäure und bestimmt das Antimon nach §. 125. 1. 218

Alle die Vorschläge, welche empfehlen, auf dieser Grundlage Antimon und Arsen in Lösungen zu bestimmen (indem man die Lösung mit Zink und Salzsäure zusammenbringt und das entweichende Gas durch Silberlösung leitet etc.), sind unzuverlässig, weil stets nur gewisse Antheile des Arsens und Antimons in Form von Arsen- und Antimonwasserstoff entweichen, während die Reste in der Entwickelungsflasche als Metalle zurückbleiben.

12. *Methoden, die auf der maassanalytischen Bestimmung einzelner Oxyde beruhen.*

a. Arsenige Säure von Arsensäure.

Man bestimmt in einer Portion der Substanz, nachdem man alles Arsen in Arsensäure übergeführt hat, die Gesammtmenge nach §. 127. 2., in einer zweiten die arsenige Säure nach §. 127. 5. a. Die Arsensäure ergibt sich aus der Differenz. 219

*) Annal. der Chemie u. Pharm. 115. 287.

b. Antimonoxyd von Antimonsäure.

220 Man bestimmt in einer Portion der Substanz die Gesammtmenge des Antimons nach §. 125. 1., in einer zweiten die des Oxyds nach §. 125. 3. und findet die Antimonsäure aus der Differenz.

c. Zinnoxydul neben Zinnoxyd.

221 Man bestimmt in einer Portion, nachdem man durch Digestion mit Chlorwasser oder auf andere Weise das Oxydul oder Chlorür in Oxyd oder Chlorid verwandelt hat, die Gesammtmenge des Zinns nach §. 126. 1. b, in einer zweiten Portion, welche erforderlichenfalls im Kohlensäurestrom in Salzsäure zu lösen ist, das Oxydul oder Chlorür nach §. 126. 2.

II. Die Scheidung der Säuren von einander.

Es wird daran erinnert, dass wir bei den folgenden Scheidungsmethoden in der Regel von der Annahme ausgehen, die Säuren seien im freien Zustande oder in Verbindung mit alkalischen Basen vorhanden, vergl. das oben S. 537 darüber Gesagte. Sehr häufig nimmt man, wenn mehrere Säuren in einer und derselben Substanz zu bestimmen sind, die Analyse in der Art vor, dass man in einer Portion die eine, in einer anderen die andere Säure ermittelt. In dem folgenden Abschnitte sind — um Weitschweifigkeit zu vermeiden — nicht alle erdenklichen Fälle, sondern nur die wesentlichsten und häufiger vorkommenden besprochen.

Erste Gruppe.

Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kieselsäure, Kohlensäure.

§. 166.

1. Arsenige Säure und Arsensäure von allen übrigen Säuren.

222 Man fällt aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff alles Arsen (§. 127. 4. a oder b) und bestimmt im Filtrate die übrigen Säuren. Man hat dabei zu beachten, dass das Arsensulfür gemengt mit Schwefel erhalten wird, sofern Chromsäure, Eisenoxyd oder andere den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanzen zugegen sind. — Die Bestimmung der Schwefelsäure im Filtrate kann natürlich nur dann genau ausfallen, wenn alle Luft abgehalten wird, deren Sauerstoff sonst etwas Schwefel des Schwe-

felwasserstoffs zu Schwefelsäure oxydirt, und wenn keine Sauerstoffverbindungen zugegen sind, bei deren Reduction auch der Schwefel des Schwefelwasserstoffs theilweise oxydirt werden kann, z. B. Chromsäure. — Man bestimmt daher am Besten vorhandene Schwefelsäure in einer besonderen Portion nach (223). — Von den Säuren, welche mit Magnesia lösliche Salze bilden, lässt sich die Arsensäure auch dadurch scheiden, dass man sie nach §. 127. 2. als arsensaure Ammonmagnesia ausfällt.

2. Schwefelsäure von den übrigen Säuren *).

a. *Von den Säuren des Arsens, von Phosphor- **), Bor-, Oxal- und Kohlensäure.*

Man versetzt die mit Salzsäure genügend sauer gemachte verdünnte Lösung mit Chlorbaryum und filtrirt den nach §. 132. zu bestimmenden schwefelsauren Baryt von der die sämmtlichen anderen Säuren enthaltenden Lösung ab. — Sind Säuren zugegen, mit welchen Baryt in Wasser unlösliche, in Säuren aber lösliche Verbindungen bildet, so reisst der schwefelsaure Baryt leicht Barytsalze dieser Säuren mit nieder und zwar um so mehr, je länger man hat absitzen lassen; es gilt dies namentlich für oxalsauren und weinsauren Baryt und die Barytsalze anderer organischer Säuren (H. Rose). Ich rathe in solchem Falle den Barytniederschlag, nach dem Auswaschen, bei verstopftem Trichter mit einer Auflösung von doppelt kohlensaurem Natron zu digeriren, dann mit Wasser, mit verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser auszuwaschen. — Jedenfalls ist aber auch der gewogene schwefelsaure Baryt nach der §. 132. 1. angegebenen Methode auf seine Reinheit zu prüfen. — In den vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten, die anderen Säuren enthaltenden Flüssigkeiten bestimmt man erstere nach den Vorschriften des vierten Abschnittes unter Berücksichtigung des Umstandes, dass zunächst das im Ueberschuss zugesetzte Chlorbaryum zu entfernen ist, — wenn man nicht vorzieht, die anderen Säuren in besonderen Proben der Substanz zu bestimmen, was in der Regel besser und bei Bestimmung der Kohlensäure neben Schwefelsäure natürlich nothwendig ist. 223

b. *Von Fluorwasserstoffsäure.*

α. Hat man Schwefelsäure und Flusssäure frei in wässeriger Lösung, so bestimmt man am Besten in einer Portion die Acidität mittelst Normalnatronlauge (§. 215), in einer anderen die Schwefelsäure (nach §. 132. I. 1) und findet die Fluorwasserstoffsäure aus der Differenz. Der schwefel- 224

*) In Betreff der Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure vergl. Wohlwill (Annal. der Chem. und Pharm. 114. 183.).

**) Wäre Phosphorsäure als Metaphosphorsäure zugegen, so müsste sie erst durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali in Orthophosphorsäure übergeführt werden.

saure Baryt ist nach S. 392 durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zu reinigen.

β. Gilt es in Mineralien oder anderen — schwefelsaure Salze neben 225
Fluorverbindungen enthaltenden — trocknen Substanzen beide Säuren zu bestimmen, so kommt man, wenn das Fluormetall durch Schwefelsäure zersetzbar ist, am Sichersten zum Ziele, wenn man in einer Portion das Fluor nach §. 138. 3. a. bestimmt, eine andere aber mit der vierfachen Menge kohlensauren Natrons anhaltend schmelzt (wobei das schwefelsaure Salz vollständig, das Fluormetall aber oft nur unvollständig zerlegt wird). Die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht, die Lösung abfiltrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt. Der so erhaltene schwefelsaure Baryt ist meist durch Fluorbaryum verunreinigt und muss daher nach S. 392 durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron etc. gereinigt werden.

γ. Eine wirkliche Trennung beider Säuren lässt sich, wenn man 226
sie in Form von Alkalimetallen hat, dadurch erzielen, dass man die Lösung nöthigenfalls noch mit kohlensaurem Natron versetzt und dann das Fluor nach §. 138. I. mit der Vorsicht fällt, dass das Chlorcalcium behutsam in ganz geringem Ueberschuss zugefügt wird. Die Schwefelsäure findet sich zum grössten Theile in der vom kohlensauren Kalk und Fluorcalcium abfiltrirten Flüssigkeit, zu einem sehr kleinen meist auch in der vom Fluorcalcium abfiltrirten Lösung von essigsaurem Kalk. Sie wird aus beiden Lösungen nach dem Ansäuern mit Chlorbaryum gefällt und nach §. 132, I. 1. bestimmt (H. Rose).

δ. Unlösliche Verbindungen können auch durch Schmelzen mit 227
sechs Theilen kohlensaurem Natronkali und zwei Theilen Kieselsäure zerlegt werden. Die erkaltete Schmelze behandelt man mit Wasser, die Lösung versetzt man mit kohlensauren Ammon, erhitzt sie damit unter Ersatz des verdunstenden kohlensauren Ammons, filtrirt das hierdurch ausgeschiedene Kieselsäurehydrat ab, wäscht es mit kohlensaures Ammon enthaltendem Wasser aus, setzt zur Ausfällung eines letzten Restes von Kieselsäure eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammonflüssigkeit zu, verdampft, bis alles Ammoniak entwichen, filtrirt und verfährt alsdann nach *γ*. — Den Zinkoxyd-Niederschlag prüft man der Vorsicht halber auch auf Schwefelsäuregehalt.

c. *Von Chromsäure.*

Man kocht die trockne Verbindung mit concentrirter Salzsäure 228
(S. 382. *β*.) und bestimmt aus dem entweichenden Chlor die Menge der Chromsäure. Die saure Lösung stumpft man etwas mit Ammon ab, verdünnt und fällt die Schwefelsäure unter längerem Kochen mit überschüssigem Chlorbaryum. Da der so erhaltene schwefelsaure Baryt Chrom-

oxyd zurückhält (H. Rose), so ist derselbe jedenfalls mit kohlensaurem Natron zu schmelzen etc., vergl. §. 132. I. 1. (S. 392).

d. *Von Kieselfluorwasserstoffsäure.*

Man fällt zuerst die Kieselfluorwasserstoffsäure nach §. 133 als Kieselfluorkalium, dann im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. 229

e. *Von Kieselsäure.*

Vergleiche (242).

3. Phosphorsäure von den anderen Säuren.

a. Von den Säuren des Arsens siehe (222), von Schwefelsäure siehe (223), von Kieselsäure siehe (242). 230

b. *Von Chromsäure.*

Man fällt die Phosphorsäure unter Zusatz von salpetersaurem Ammon und Ammon mit salpetersaurer Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia und bestimmt im Filtrate die Chromsäure nach §. 130. I. a. β. oder I. b.

c. *Von Borsäure.*

Man fällt die Phosphorsäure mit einer Auflösung von Chlormagnesium-Chlorammonium (§. 134. b. α.), löst den ziemlich ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure, fällt wieder mit Ammon unter Zusatz von etwas Chlormagnesium-Chlorammonium und bestimmt die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia. — Im Filtrate bestimmt man die Borsäure als borsaure Magnesia nach §. 136. I. 1. δ (S. 422). 231

d. *Von Oxalsäure.*

α. Sollen beide Säuren in einer Portion bestimmt werden, so versetzt man die wässerige oder salzsaure Lösung mit überschüssigem Natriumgoldchlorid, erwärmt und bestimmt aus der Menge des reducirten Goldes die der Oxalsäure (§. 137. c.). Im Filtrate scheidet man zunächst das überschüssige Gold durch Schwefelwasserstoff ab und fällt dann die Phosphorsäure mit Chlormagnesium-Chlorammonium. 232

β. Ist soviel Substanz vorhanden, dass man getrennte Portionen verwenden kann, so bestimmt man in einer die Oxalsäure nach §. 137. b. oder d., in einer zweiten die Phosphorsäure. Ist die Substanz in Wasser löslich, so kann letztere — wenn die Menge der Oxalsäure gering ist — geradezu mit Chlormagnesium bei Anwesenheit von Salmiak und Ammon gefällt werden; anderenfalls glüht man die Substanz mit kohlensaurem 233

Natronkali, zerstört so die Oxalsäure und bestimmt die Phosphorsäure in dem in salpetersaure Lösung gebrachten Rückstande nach §. 134. I. b. *β*.

e. *Phosphorsaure Salze von Fluormetallen.*

α. Phosphorsaure Salze und Fluormetalle begleiten sich in Mineralien häufig. Bei der Analyse aller Phosphorite z. B. ist man vor die Aufgabe gestellt, relativ wenig Fluor neben viel Phosphorsäure bestimmen zu müssen und zwar oft bei Anwesenheit von Basen, welche die Trennung beider erschweren, wie Thonerde und Eisenoxyd. Nach meinen Erfahrungen*) kommt man in diesen Fällen am Sichersten zum Ziele, wenn man in einer Portion das Fluor als Kieselfluor nach §. 138. II. 3. a., in einer anderen Probe aber die Phosphorsäure bestimmt. In Betreff der ersteren Bestimmung ist zu beachten, dass die Substanz, falls kohlensaure Salze vorhanden sein sollten, zunächst von aller Kohlensäure zu befreien ist. Man erhitzt zu dem Ende die abgewogene Menge des feinen Pulvers mit Wasser, setzt Essigsäure zu bis zum geringen Vorwalten, auch — wenn etwa das Fluor als in Wasser lösliches Fluormetall vorhanden sein sollte — essigsauren Kalk. Nachdem man im Wasserbade zur Trockne verdampft hat, behandelt man den Rückstand mit Wasser, filtrirt, wäscht das Unlösliche mit Wasser aus, trocknet, trennt möglichst vollständig vom Filter, fügt die Filterasche hinzu, wägt und prüft vor Verwendung des wieder zu wägenden Restes eine Probe durch Erhitzen mit Salzsäure, ob auch alle Kohlensäure ausgetrieben. — Zum Behufe der Phosphorsäurebestimmung löst man die fein zerriebene Substanz in Salzsäure, verdampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit wenig Salzsäure, fügt Salpetersäure zu, erwärmt, verdünnt mit Wasser, filtrirt, verdampft Filtrat und Waschwasser zur Trockne, löst den Rückstand in Salpetersäure und bestimmt in der Lösung die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (§. 134. I. b. *β*). 234

β. Hat man ein phosphorsaures Alkali neben einem Fluoralkalimetall in wässeriger Lösung, so lässt sich die Phosphorsäure nach §. 135. II. d. *β*. als phosphorsaures Silberoxyd oder nach §. 135. II. k. als phosphorsaures Quecksilberoxydul abscheiden. Das Fluoralkalimetall findet sich vollständig im Filtrate. Wählte man die Abscheidung durch Silbersalze, so entfernt man aus dem Filtrate das Silber durch Chlornatrium und bestimmt dann das Fluor nach §. 138. I. als Fluorcalcium. 235

Bei Fällung der Phosphorsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul sind, da die Auflösung stets sauer ist, Glas- und Porzellangefässe zu vermeiden. Man entfernt das Quecksilber aus dem Filtrate, indem man dieses mit kohlensaurem Natron neutralisirt und dann — ohne abzufiltriren — Schwefelwasserstoff einleitet. Nach dem Filtriren bestimmt man das Fluor in dem Filtrate als Fluorcalcium nach §. 138. I. (H. Rose).

*) Vergl. Zeitschrift f. analytische Chem. 5. 190 und 6. 403.

γ. Substanzen, welche weder in Wasser löslich, noch durch Säuren zersetzbar sind, schmelzt man mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure wie in (227), behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und die Lösung mit kohlensaurem Ammon und bringt so die ganze Menge des Fluors und die Phosphorsäure ganz oder theilweise — an Alkali gebunden — in Lösung. Man behandelt letztere wie in (235) und bestimmt in dem ungelöst gebliebenen Rückstande einen etwaigen Rest von Phosphorsäure wie in (234). 236

δ. In durch Säuren zersetzbaren Verbindungen lässt sich das Fluor unter Umständen auch indirect bestimmen. Man löst in Salzsäure, verdampft mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, bis aller Fluorwasserstoff entwichen (die Erhitzung darf nicht so gesteigert werden, dass Schwefelsäurehydrat sich verflüchtigt, weil sonst etwas Phosphorsäure entweichen kann) und bestimmt im Rückstande einerseits die Phosphorsäure, andererseits die Oxyde. Kennt man nun das Verhältniss zwischen der Phosphorsäure und den Basen in der untersuchten Verbindung, so lässt sich aus dem Ueberschuss der Basen das entwichene Fluor berechnen, denn ihr Sauerstoff ist demselben äquivalent. — Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, dass andere Säuren nicht zugegen oder in besonderen Portionen bestimmt sind. 237

4. Fluorwasserstoff von anderen Säuren.

a. *Fluormetalle von borsauren Salzen.*

Man vermischt die Lösung, in der borsaures Alkali neben Fluoralkalimetall vorausgesetzt wird, mit etwas kohlensaurem Natron und versetzt mit essigsaurem Kalk im Ueberschuss. Es entsteht ein Niederschlag, welcher alles Fluor als Fluorcalcium, ferner kohlensauren und etwas borsauren Kalk enthält, der grösste Theil des letzteren ist durch den Ueberschuss des Kalksalzes wieder in Auflösung übergegangen. Man behandelt den Niederschlag zur Bestimmung des darin enthaltenen Fluorcalciums jetzt genau nach §. 138. I. Die kleine Menge der im Niederschlage enthalten gewesenen Borsäure wird hierbei theils verflüchtigt, theils löst sie sich beim Ausziehen der mit Essigsäure eingedampften Masse mit Wasser. — Es ist daher erforderlich, die Menge der Borsäure in einer besonderen Probe nach §. 136. I. 2. zu bestimmen (A. Stromeyer*). 238

b. *Fluormetalle von Kieselsäure und Silicaten.*

Sehr viele natürliche Silicate enthalten Fluormetalle; man hat daher bei Mineraluntersuchungen wohl darauf zu achten, dass man letztere nicht übersieht. —

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 100. 91.

Sind die Fluormetall enthaltenden Silicate durch Säuren zersetzbar (was nur selten der Fall ist) und scheidet man die Kieselsäure nach üblicher Art durch Abdampfen ab, so kann sich alles Fluor verflüchtigen.

α. Methode von Berzelius. Man schmelzt die fein geschlämmte 239
Substanz mit 4 Thln. kohlensaurem Natron ziemlich lange bei starker Rothglühhitze, weicht die Masse mit Wasser auf, kocht sie damit, filtrirt und wäscht erst mit siedendem Wasser, dann mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammon aus. Man hat in Lösung alles Fluor als Fluornatrium, ferner kohlensaures, kieselsaures und Thonerdenatron. Man versetzt dieselbe mit kohlensaurem Ammon und erhitzt sie damit unter Ersatz des verdunstenden kohlensauren Ammons. Den hierdurch entstehenden Niederschlag von Kieselsäure- und Thonerdehydrat filtrirt man ab und wäscht ihn mit kohlensaurem Ammon aus. Das Filtrat versetzt man, um noch einen letzten Antheil in Lösung gebliebener Kieselsäure abzuscheiden, mit einer Auflösung von Zinkoxyd in Ammonflüssigkeit, verdampft, bis alles Ammoniak entwichen, und filtrirt den Niederschlag von kieselsaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat ab. In diesem Niederschlag bestimmt man alsdann die Kieselsäure, indem man ihn in Salpetersäure löst, die Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Salpetersäure aufnimmt und die ungelöst bleibende Kieselsäure abfiltrirt. In dem alkalischen Filtrate aber bestimmt man das Fluor nach §. 138. I. als Fluorcalcium. — Den in Wasser unlöslichen Rückstand und den durch kohlensaures Ammon erhaltenen Niederschlag endlich behandelt man zur Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure nach §. 140. II. a.

β. Enthalten Substanzen, welche durch Schwefelsäure leicht zer- 240
legt werden, Fluormetalle neben Kieselsäure und Silicaten, so kann man auch in einer Portion nur die Kieselsäure nach (239) abscheiden und wägen, in einer anderen aber nach §. 138. II. 3. a. das Fluor als Fluorkiesel austreiben und bestimmen.

c. *Fluormetalle, Silicate und phosphorsaure Salze neben einander.*

Derartige Verbindungen, welche in der Natur nicht selten vorkom- 241
men, werden nach (239) zerlegt. Hierbei ist auf eine vollständige Zerlegung der Phosphate nicht immer zu rechnen, indem z. B. phosphorsaurer Kalk durch schmelzendes kohlensaures Natron nur partiell zersetzt wird. — Die Auflösung, welche man nach Abscheidung der Kieselsäure durch kohlensaures Ammon und Zinkoxyd-Ammon erhält, bringt man auf ein bestimmtes Volumen und prüft ein Theilchen mit einer Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure auf Phosphorsäure. Ist sie frei davon, so bestimmt man in dem gemessenen Reste der Flüssigkeit das Fluor nach §. 138. I. als Fluorcalcium; enthält sie aber noch Phosphorsäure, so verfährt man mit dem gemessenen Reste der Flüssigkeit nach (235).

In dem ursprünglich gebliebenen Rückstande und dem durch kohlensaures Ammon erhaltenen Niederschlage bestimmt man die Hauptmenge der Kieselsäure und Phosphorsäure und die Basen, — in dem durch Zinkoxyd-Ammon erhaltenen Niederschlage aber den Rest der Kieselsäure und in der von diesem abfiltrirten Lösung den durch Zinkoxyd niedergeschlagenen Antheil der Phosphorsäure.

Da somit die Phosphorsäure an so verschiedenen Orten sich findet, empfiehlt sich — namentlich wenn nur wenig derselben vorhanden — eine directe Bestimmung derselben in einer anderen Portion der Substanz. Man zersetzt zu dem Behufe das Silicat mit Fluorwasserstoffsäure und Salzsäure (S. 462), fügt eine genügende aber nicht zu grosse Menge Schwefelsäure zu und verdampft bis alles Fluor als Kieselfluor und Fluorwasserstoff entwichen ist. Bis zum Entweichen von Schwefelsäurehydrat darf das Erhitzen nicht gesteigert werden, um jeden Verlust an Phosphorsäure zu vermeiden. Den Rückstand nimmt man mit Salpetersäure auf, verdünnt, filtrirt und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode, S. 404.

Ist die Substanz durch Schwefelsäure leicht zersetzbar, so kann natürlich auch das Fluor als Fluorkiesel ausgetrieben und nach §. 138. II. 3. a. bestimmt werden.

5. Kieselsäure von allen anderen Säuren.

a. *In durch Salzsäure aufschliessbaren Verbindungen.*

Man zersetzt die Substanz durch mehr oder weniger lang fortge- 242
setzte Digestion mit Salzsäure oder Salpetersäure, verdampft damit im Wasserbade (nicht bei höherer Temperatur) zur Trockne (§. 140. II. a.), übergiesst den Rückstand je nach Umständen mit Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und bestimmt die übrigen Säuren im Filtrate. — Hierbei sind folgende Punkte genau ins Auge zu fassen:

α. Bei Gegenwart von Borsäure oder Fluormetallen lässt sich diese Methode nicht anwenden, man wählt daher das in (243) angegebene Verfahren.

β. Bei Gegenwart von Phosphorsäure hält die Kieselsäure stets einen kleinen Antheil derselben zurück, der sich durch Waschen mit angesäuertem Wasser nicht entziehen lässt (H. Rose, W. Skey*). Man behandle daher die Kieselsäure nach dem Auswaschen mit Wasser andauernd mit wässerigem Ammoniak, wodurch die Kieselsäure bis auf einen ganz geringen Rest von der Phosphorsäure befreit wird. Die ammo-

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 70.

niakalische Lösung dampft man zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure ein, löst in Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure, filtrirt die kleine Menge Kieselsäure, welche von Ammon gelöst worden ist, ab und bestimmt im Filtrate den Rest der Phosphorsäure.

b. *In durch Salzsäure nicht aufschliessbaren Verbindungen.*

Man schliesst die Substanz durch Glühen mit kohlensaurem Natron-Kali auf (S. 459) und behandelt den Rückstand entweder geradezu vorsichtig mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, um mit der Lösung nach (242) zu verfahren (bei Anwesenheit von Borsäure oder Fluor nicht anwendbar), oder man fällt aus der beim Auskochen des Rückstandes mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit die in Lösung übergegangene Kieselsäure durch Erwärmen mit kohlensaurem Ammon und aus dem Filtrate den letzten Antheil der Kieselsäure durch eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammon, nach (239). 243

Die Kieselsäure findet sich alsdann theils in dem in Wasser unlöslichen Rückstand, theils in dem durch kohlensaures Ammon entstandenen und theils in dem durch Zinkoxyd-Ammon erhaltenen Niederschlage. Man scheidet sie aus denselben nach §. 140. II. a. ab. — Borsäure und Fluor finden sich vollständig in dem letzten alkalischen Filtrate (239), — in Betreff der Phosphorsäure ist das Nöthige bereits (241) gesagt, — die Schwefelsäure geht der Hauptsache nach in das letzte alkalische Filtrat über, doch erfordert es die Vorsicht, auch die von der Kieselsäure abfiltrirten sauren Flüssigkeiten darauf zu prüfen.

6. Kohlensäure von allen anderen Säuren.

Da die Kohlensäure beim Erwärmen ihrer Salze mit stärkeren Säuren ausgetrieben und entfernt wird, so hat die Gegenwart von kohlensauren Salzen auf die Bestimmung der meisten übrigen Säuren keinen Einfluss, und da die Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust oder durch Bindung des ausgetriebenen Gases geschieht, so ist andererseits die Anwesenheit der Salze nichtflüchtiger Säuren dabei ohne Belang. Hat man demnach Verbindungen, die kohlensaure, schwefelsaure, phosphorsaure etc. Salze neben einander enthalten, so bestimmt man entweder in einer Portion die Kohlensäure, in einer zweiten die übrigen Säuren, oder man nimmt beide Bestimmungen in einer Portion vor. Man wendet alsdann zweckmässig das S. 449. e. oder S. 452. g. beschriebene Verfahren an und bestimmt die anderen Säuren in der im Zersetzungskolben zurückbleibenden Lösung. — Hat man Fluorverbindungen neben kohlensauren Salzen, so ist darauf zu achten, dass man in solchem Falle die Kohlensäure nicht durch Schwefelsäure oder Salzsäure austreiben darf, weil sonst ein Theil der in Freiheit gesetzten Flusssäure mit der Kohlen- 244

säure entweichen würde, sondern dass man zu diesem Behufe eine schwache nichtflüchtige Säure, etwa Weinsteinsäure oder Citronensäure, anwenden muss. — Hat man, wie dies bei Analysen zuweilen vorkommt, Fluorcalcium und kohlensauren Kalk in einem Niederschlage, so trennt man beide in der Weise, dass man das Gemenge mit Essigsäure zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Wasser auszieht. Der aus dem kohlensauren Kalk entstandene und ihm entsprechende essigsaure Kalk löst sich, das Fluorcalcium bleibt zurück.

Zweite Gruppe.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

I. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten.

§. 167.

a. *Alle Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten.*

Man versetzt die verdünnte Lösung mit Salpetersäure, fügt salpeter- 245
saures Silberoxyd im Ueberschuss hinzu und filtrirt die unlöslichen Silberverbindungen des Chlors, Broms, Jods etc. ab. In Auflösung bleiben sämmtliche Säuren der ersten Gruppe, da ihre Silbersalze in Wasser oder Salpetersäure löslich sind. — Kohlensäure erfordert unter allen Umständen eine besondere Bestimmung, welche man nach §. 139. d, e oder g ausführen kann. Im Falle man die Methoden d oder g anwendet, ist das S. 445 Gesagte wohl zu berücksichtigen.

b. *Einzelne Säuren der zweiten Gruppe von einzelnen Säuren der ersten Gruppe.*

Da es für die weitere Trennung der Säuren der zweiten Gruppe 246
zuweilen unbequem ist, alle in Form unlöslicher Silberverbindungen zu haben, so weicht man von dem genannten Verfahren öfters in der Weise ab, dass man erst die betreffende Säure der ersten Gruppe und dann die der zweiten abscheidet. Fehlt es nicht an Substanz, so ist es in der Regel am bequemsten, die verschiedenen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff etc., in besonderen Portionen zu bestimmen.

Von den unendlich vielen Combinationen, welche hier vorkommen können, sollen im Folgenden nur die wesentlicheren besprochen werden.

1. **Schwefelsäure** lässt sich von Chlor-, Jod-, Brom- und Cyan- 247
Wasserstoff leicht in der Art trennen, dass man sie mit Barytsalz ausfällt; sollen die Säuren der zweiten Gruppe in derselben Portion bestimmt werden, so wendet man salpetersauren oder essigsauren Baryt an. — Die Bestimmung der Schwefelsäure neben Schwefelwasserstoff kann nicht auf diese Weise geschehen, da ein Theil des Schwefels im Schwefelwasserstoff von dem Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäure oxydirt wird. Der so entstehende Fehler kann nach meinen Erfahrungen sehr gross sein*). Um ihn zu vermeiden, fällt man zuerst den Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Chlorkupfer und bestimmt die Schwefelsäure im Filtrate, — oder man oxydirt den Schwefelwasserstoff durch Chlor oder Brom vollständig zu Schwefelsäure und macht alsdann bei der Berechnung der letzteren einen der Menge des Schwefelwasserstoffs entsprechenden Abzug. In anderen Fällen empfiehlt es sich, den Schwefelwasserstoff nach S. 514. c durch Erhitzen mit Salzsäure auszutreiben und in der zurückbleibenden Lösung die Schwefelsäure zu bestimmen.

2. **Phosphorsäure** lässt sich mit salpetersaurer Magnesia und Am- 248
mon nach Zusatz von salpetersauren Ammon, — **Oxalsäure** durch salpetersauren Kalk fällen; im Filtrate bestimmt man alsdann Chlor, Brom, Jod etc.

3. **Chlormetalle in Silicaten.** — Bei der Bestimmung des Chlors 249
in Silicaten ist Manches zu berücksichtigen. a) Lösen sich dieselben in verdünnter Salpetersäure auf, so fällt man die stark verdünnte Lösung direct mit salpetersaurem Silberoxyd (ohne Erwärmen), entfernt aus dem Filtrate den Silberüberschuss durch verdünnte Salzsäure (ohne Erwärmen) und scheidet dann die Kieselsäure wie gewöhnlich ab. b) Gelatiniren die Silicate bei Zersetzung mit Salpetersäure, so verdünnt man, lässt absitzen, filtrirt, wäscht die abgeschiedene Kieselsäure aus und verfährt mit dem Filtrat nach a. c) Werden die Silicate durch Salpetersäure nicht zersetzt, so mengt man sie mit kohlensaurem Natronkali, befeuchtet die Masse mit Wasser, trocknet sie im Tiegel ein, schmelzt, kocht mit Wasser aus, entfernt die gelöste Kieselsäure mit kohlensaurem Ammon und Zinkoxyd-Ammon (239) und fällt alsdann, nach Zusatz von Salpetersäure, mit salpetersaurem Silberoxyd. — d) Werden die Silicate durch Säuren leicht zerlegt, so lässt sich darin ein Gehalt an Chlor auch dadurch bestimmen, dass man dieselben mit mässig concentrirter Schwefelsäure erhitzt und das entweichende Chlorwasserstoffgas in Vorlagen auffängt, von denen die erste mit Wasser, die zweite mit ammoniakalischem Wasser gefüllt ist. Man leitet während der Operation einen Luftstrom durch den Apparat und erhitzt, bis reichliche Dämpfe von Schwefelsäurehydrat übergehen. Abgesehen von dem zu etablirenden Luftstrom kann man dem Apparat die Form der Fig. 78

*) Journ. f. prakt. Chem. 70. 9.

auf S. 224 geben (H. Rose). Im Inhalt der Vorlagen bestimmt man den Chlorwasserstoff nach §. 141. a. — Da bei den Verfahrungsweisen a und b möglichenfalls Kieselsäure enthaltendes Chlorsilber erhalten werden kann, so reducirt man das gewogene durch Glühen im Wasserstoffstrome und behandelt den Rückstand mit Salpetersäure. Anwesende Kieselsäure bleibt alsdann zurück.

4. Chlorverbindungen neben Fluorverbindungen. — Sind dieselben in Wasser löslich, so kann man zwar nach (245) verfahren, bequemer ist es aber, das Fluor mit salpetersaurem Kalk und im Filtrate das Chlor mit Silberlösung zu fällen. — Unlösliche Verbindungen schmelzt man mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure und verfährt dann wie in (251). 250

5. Chlormetalle neben Fluormetallen in Silicaten. — Man verfährt nach (239). Das alkalische Filtrat sättigt man fast mit Salpetersäure, fällt dann mit salpetersaurem Kalk, trennt Fluorcalcium und kohlensauren Kalk nach (244) und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung. 251

6. Schwefelmetalle in Silicaten. — Lässt sich die Verbindung durch Säuren zersetzen, so behandelt man sie im höchst fein gepulverten Zustande mit von Schwefelsäure ganz freier rauchender Salpetersäure (§. 148. II. 2. a. S. 510) oder mit Salpetersäure von geringerer Concentration in zugeschmolzenen Glasröhren bei 120 bis 150° C.*). Wenn aller Schwefel oxydirt ist, spült man den Inhalt des Kochfläschchens oder der Röhre in eine Porzellanschale, verdampft im Wasserbade, behandelt mit Salz- oder Salpetersäure, verdünnt, filtrirt die Kieselsäure ab und bestimmt im Filtrate die erzeugte Schwefelsäure. — Lässt sich dagegen die Verbindung durch Säuren nicht zersetzen, so schmelzt man mit 4 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter, kocht die Schmelze mit Wasser aus, entfernt aus dem Filtrate die gelöste Kieselsäure durch Abdampfen der mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit und verfährt wie zuvor angegeben. 252

7. Schwefelmetalle neben kohlensauren Salzen. Gilt es den Schwefel in durch Säuren leicht zersetzbaren Schwefelmetallen (z. B. in Schwefelcalcium) neben Kohlensäure zu bestimmen, so zerlegt man die Substanz durch Erhitzen mit Salzsäure, trocknet zunächst das Gemenge von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, entzieht ihm dann den Schwefelwasserstoff durch mit Kupfervitriolbimsstein gefüllte gewogene Röhren (S. 505) und schliesslich die Kohlensäure durch gewogene Natronkalkröhren (S. 449). Bei der Analyse der rohen Soda im speciellen Theile wird diese Methode ausführlich besprochen werden. 253

*) Carius, vergleiche Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.

Anhang: Analyse von Verbindungen, welche alkalische Schwefelmetalle, kohlensaure, schwefelsaure und unterschwefligsaure Salze enthalten.

§. 168.

Die nachstehende Methode ist zuerst von G. Werther*) angewendet worden und zwar bei der Untersuchung von Schiesspulverrückständen. N. Fedorow**) zeigte, dass das ursprüngliche Verfahren einen Fehler in sich schliesse. In der nachstehend beschriebenen Methode ist dem in der ursprünglichen Methode übersehenen Factor Rechnung getragen.

Man übergiesst die zu untersuchende Verbindung mit Wasser, in welchem eine hinreichende Menge kohlensaures Cadmiumoxyd***) suspendirt ist, und schüttelt in einem verkorkten Gefässe häufig. Das alkalische Schwefelmetall zersetzt sich mit dem kohlensauren Cadmiumoxyd vollständig. Der gelbliche Niederschlag wird abfiltrirt und mit verdünnter Essigsäure (nicht Salzsäure) behandelt. Es löst sich das kohlensaure Cadmiumoxyd, während das Schwefelcadmium zurückbleibt. Man oxydirt es mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure (S. 511) oder mit Brom (S. 512) und fällt die aus dem Schwefelmetall erzeugte Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Die von dem Schwefelcadmium abfiltrirte Lösung wird erwärmt und mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Der Niederschlag, aus kohlensaurem Silberoxyd und Schwefelsilber bestehend ($KO,S_2O_2 + AgO,NO_5 + HO = KO,SO_3 + AgS + HO,NO_5$), wird abfiltrirt und mit kohlensaurem Wasser ausgewaschen. Man befreit ihn dann durch Ammon vom kohlensauren Silberoxyde und fällt aus der ammoniakalischen Lösung das Silber — nach Ansäuern mit Salpetersäure — durch Chlornatrium. Je 1 Aeq. so erhaltenen Chlorsilbers entspricht 1 Aeq. kohlensaurem Salz †). Das Schwefelsilber löst man in verdünnter kochender Salpetersäure, bestimmt in der Lösung das Silber als Chlorsilber und berechnet hieraus die Menge des unterschwefligsauren

*) Journ. f. prakt. Chem. 55. 22.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 127.

***) Um das kohlensaure Cadmiumoxyd frei von Alkali zu erhalten, muss es durch kohlensaures Ammon gefällt werden.

†) Von dem so erhaltenen ist eine dem gefundenen Schwefelmetalle äquivalente Menge abzuziehen ($KS + CdO, CO_2 = CdS + KO, CO_2$), dagegen aber eine dem Schwefelsilber äquivalente Menge zuzuzählen, denn für je 1 Aeq. Schwefelsilber aus unterschwefligsaurem Silberoxyd wird 1 Aeq. HO, NO_5 erhalten, welches 1 Aeq. kohlensaures Silberoxyd zersetzt. Diese Correction war bei dem ursprünglichen Verfahren von Werther übersehen worden.

Salzes, wobei zu beachten, dass 1 Aeq. AgCl 2 Aeq. Schwefel in unterschwefliger Säure, also 1 Aeq. unterschwefligsaurem Salze (KO, S_2O_2) entspricht.

Aus der vom Schwefelsilber und kohlensauren Silberoxyde abfiltrirten Lösung wird zuerst das überschüssige Silber durch Salzsäure, dann die Schwefelsäure durch ein Barytsalz gefällt. Von der erhaltenen Quantität der letzteren ist natürlicher Weise so viel abzuziehen, als der aus der Zersetzung der unterschwefligen Säure entstandenen Menge entspricht, also für einen Gewichtstheil aus dem Schwefelsilber erhaltenen Chlorsilbers 0,279 Gewichtstheile Schwefelsäure. Der Rest ist dann die in der untersuchten Substanz wirklich enthaltene Schwefelsäure.

Bestimmt man in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali nach §. 97 oder §. 98 als schwefelsaures Salz, so erhält man eine Controle für die Analyse.

Vergl. auch Analyse der rohen Soda und der aus Sodarückständen erhaltenen Lauge im speciellen Theile.

II. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von einander.

§. 169.

1. Chlorwasserstoff von Bromwasserstoff.

Eine genaue Methode an Wasserstoff oder Metalle gebundenes Chlor und Brom in der Art von einander zu trennen, dass beide ihrem Gewichte nach bestimmt werden könnten, kennt man nicht (die vorgeschlagenen entsprechen dem Zwecke nur mangelhaft); man pflegt daher das Brom stets auf eine mehr indirecte Art zu bestimmen.

a. Man fällt mit salpetersaurem Silberoxyd, wäscht den Niederschlag 255
aus, spritzt ihn zunächst vom Filter in eine Porzellanschale ab, extrahirt das Filter mit heissem Ammon, lässt das Ammon in einem gewogenen Porzellantiegel verdunsten, fügt die Hauptmasse des Niederschlages zu, trocknet, schmelzt und wägt. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil des Chlor-Bromsilbers, den man am zweckmässigsten durch Ausgiessen der wieder geschmolzenen Masse aus dem Tiegel loslöst, in eine gewogene leichte Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glase, schmelzt in der Kugel, lässt erkalten und wägt. Man kennt durch diese letzte Gewichtsbestimmung nunmehr sowohl die Quantität des in der Kugelröhre befindlichen Chlor-Bromsilbers, als auch das Totalgewicht der gefüllten Röhre. Es ist nothwendig die Wägungen so genau als irgend möglich zu machen. Man leitet jetzt durch die Kugelröhre einen langsamen Strom trocknes, reines Chlorgas, erhitzt den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und schwenkt die geschmolzene Masse von Zeit zu Zeit ein wenig in der Kugel herum. Nach Verlauf von etwa 20 Minuten nimmt

man die Kugelröhre ab, lässt sie erkalten, hält sie schief, dass das Chlorgas durch Luft verdrängt werde, und wägt, erhitzt dann nochmals 10 Minuten im Chlorgas und wägt wieder. Stimmen die beiden letzten Wägungen überein, so ist der Versuch beendigt; zeigt sich noch eine Gewichtsveränderung, so muss man die Operation ein drittes Mal wiederholen. Die Gewichtsabnahme, multiplicirt mit 4,22297 oder abgerundet 4,223, ist gleich dem durch Chlor zersetzten Bromsilber. Art und Erklärung der Berechnung siehe unten (§. 200).

Diese Methode gibt sehr genaue Resultate, sofern die Menge des Broms nicht zu gering ist, dagegen höchst unzuverlässige, wenn Spuren von Brom neben Massen von Chlormetallen bestimmt werden sollen, z. B. in Salzsoolen. — Um nun das Verfahren für solche Fälle brauchbar zu machen, muss man danach trachten, eine Silberverbindung zu erhalten, welche alles Brom, aber nur einen kleinen Theil des Chlors enthält. Dieser Zweck lässt sich auf mehrfache Weise erreichen, wobei es selbstverständlich ist, dass man die Menge des Chlors in der Art findet, dass man eine besondere Portion mit Silberlösung ganz ausfällt und von dem gewogenen Niederschlage das gefundene Bromsilber abzieht.

α. Man verdampft die mit kohlensaurem Natron bis zum Vorwalten versetzte und von einem etwa entstandenen Niederschlage nicht abfiltrirte Lösung zur Trockne, extrahirt den zerriebenen Rückstand mit heissem, sehr starkem Alkohol und verdampft die alles Bromalkalimetall und nur einen kleinen Theil des Chloralkalimetalles enthaltende alkoholische Lösung unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge, säuert die wässerige Lösung des Rückstandes mit Salpetersäure an und fällt mit Silberlösung.

β. Nach Fehling*). Man versetzt unter gutem Umschütteln die 256
Lösung kalt mit einer zur völligen Ausfällung ganz unzureichenden Menge Silberlösung und lässt unter wiederholtem Umschütteln den Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung. Man erhält so einen Niederschlag, der alles Brom enthält, vorausgesetzt, dass eine dem vorhandenen Brom einigermaassen entsprechende Menge Silberniederschlag erzeugt wurde.

Fehling gibt folgende Normen:

Enthält die Flüssigkeit auf 1000 Chlor 1 Brom, so ist $^1/_5$ bis $^1/_6$ der zur vollständigen Fällung nöthigen Silberlösung erforderlich, enthält sie auf 10000 Chlor 1 Brom nur $^1/_{10}$, enthält sie auf 50000 Chlor 1 Brom $^1/_{30}$ und enthält sie auf 100000 Chlor 1 Brom $^1/_{60}$.

Der Niederschlag von Chlor-Bromsilber ist sehr gut auszuwaschen, ehe man ihn trocknet, glüht und wägt. Die Behandlung mit Chlor geschieht wie oben angegeben. —

*) Journ. f. prakt. Chem. 45. 269.

γ. Marchand*) hat die Fehling'sche Methode etwas modificirt. 257
Er reducirt das durch fractionirte Fällung erhaltene Chlor-Bromsilber mit Zink, zersetzt die Auflösung des Chlor- und Bromzinks durch kohlensaures Natron, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus (wobei sich alles Bromnatrium mit nur wenig Chlornatrium löst), verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fällt nun wiederum mit Silberlösung und unterwirft einen Theil des so erhaltenen Niederschlages, nachdem derselbe gewogen worden ist, der Behandlung mit Chlor.

δ. Erhitzt man eine Flüssigkeit, welche Chlormetalle und etwas Brommetall enthält, mit Salzsäure und Braunstein in einem Destillirkolben vorsichtig, so geht erst alles Brom und dann erst Chlor über. Mohr**) gründet auf diese Thatsache folgende Methode zur Concentration des Broms. Man destillirt wie angegeben und leitet die Dämpfe durch eine doppelt gebogene Röhre in eine weite Woulf'sche Flasche, welche etwas starkes, wässeriges Ammon enthält. In der Flasche bilden sich dicke Nebel, welche allmählich die ganze Flasche erfüllen. Aus der ersten Flasche leitet man die überschüssigen Dämpfe in eine zweite mit engem Halse, welche ammoniakhaltiges Wasser enthält. Beide Flaschen sind so gross zu nehmen, dass keine Dämpfe entweichen können. Sobald alles Brom entwickelt ist, was man an der Farbe des Luftraums in der Kochflasche und den Röhren deutlich sieht, lüftet man den Stopfen der Kochflasche, damit keine Bromammoniumnebel zurücktreten. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Flaschen zusammen. Die Flüssigkeit enthält alles Brom neben relativ wenig Chlor.

b. Anstatt das Chlor-Bromsilber nach a. im Chlorstrome zu behan- 258
deln, kann man es auch im Wasserstoffstrom zu Silber reduciren. Nachdem dessen Gewicht aufs Genaueste bestimmt ist, berechnet man die ihm äquivalente Menge Chlorsilber, zieht von dieser das der Reduction ausgesetzte Chlor-Bromsilber ab und erfährt so wiederum die in a. als Ausgangspunkt der Berechnung benutzte Differenz (Wackenroder). Die Methode bietet keinen Vortheil gegenüber a., weil ein langes und starkes Erhitzen im Wasserstoffstrom erforderlich ist, um das Bromsilber vollständig zu reduciren. — Man ersieht, dass man auch eine und dieselbe Menge Chlor-Bromsilber erst nach a. und dann zur Controle nach b. behandeln kann. Die im ersten Versuch erhaltene und die aus dem zweiten berechnete Differenz zwischen dem Chlor-Bromsilber und dem ihm äquivalenten Quantum Chlorsilber müssen gleich sein.

c. Fr. Mohr***) empfiehlt, das Brom nebst einem Theile des Chlors 259
mit einer bekannten Menge Silber auszufällen und dann den Nieder-

*) Journ. f. prakt. Chem. 47. 363.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 80.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 76.

schlag von Chlor-Bromsilber zu wägen. Man ersieht, dass man dann wieder dieselben Grundlagen der Berechnung hat, wie in b. Die zum Fällen bestimmte bekannte Silbermenge wägt man entweder direct ab und löst sie in Salpetersäure, oder man setzt sie in Form einer titrirten Silberlösung zu. — Dies Verfahren ist bequemer als das in a. angegebene, für eben so genau halte ich es dagegen, namentlich bei kleinen Brommengen, nicht. Es setzt voraus, dass man aus einer gewogenen Silbermenge die absolut richtige Menge Chlorsilber erhält, und diese Voraussetzung kann sich in der Praxis nicht bestätigen. Fehler von Milligrammen werden nicht zu vermeiden sein, man wird also aus der Differenz Brom berechnen, auch wenn gar kein solches zugegen ist. So leicht und in gleichem Maasse irrt man sich bei der in a. angeführten Methode nicht. Man kann sich vielmehr ohne Mühe überzeugen, dass, wenn man reines Chlorsilber in einem leichten Kugelrohre vorsichtig im Chlorstrom erhitzt, solches sein Gewicht nicht verändert, und ein Fehler von $^1/_2$ Milligrm. kann hierbei schon mit mehr Recht getadelt werden, als ein Fehler von 2 Milligrm. bei Ueberführung von 2 oder 3 Grm. Silber in Chlorsilber, namentlich wenn auch noch ein Filter ins Spiel kommt, wie dies bei partieller Fällung, bei welcher sich bekanntlich der Niederschlag weniger gut absetzt, nicht wohl zu vermeiden ist.

d. Als eine Modification dieser Methode erscheint die von Pisani*) vorgeschlagene, wonach man eine bekannte Menge Silberlösung in kleinem Ueberschuss zufügt, abfiltrirt und im Filtrate das Silber mit Jodstärke bestimmt (S. 309). Der Niederschlag wird wie in c. gewogen. Diese Methode schliesst die partielle Fällung aus. 260

e. Man bestimmt in einer Portion Chlor + Brom (durch Fällung mit Silberlösung) gewichts- oder maassanalytisch, in einer zweiten den Gehalt an Brom volumetrisch (§. 143. I, b., α. oder β.) oder auch colorimetrisch (§. 143. I. b. γ.) und berechnet das Chlor aus der Differenz. Diese Methode empfiehlt sich zu rascher Untersuchung von Mutterlaugen. 261

f. Vergl. endlich noch (271) u. (272).

2. Chlorwasserstoff von Jodwasserstoff.

a. Man versetzt die Lösung beider mit salpetersaurem Palladiumoxydul und bestimmt das Palladiumjodür nach §. 145. I. a. β. Aus dem Filtrate entfernt man den Ueberschuss des Palladiums durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, zerstört den Schwefelwasserstoffüberschuss durch schwefelsaure Eisenoxydlösung und fällt endlich das Chlor mit Silberlösung. — Einfacher ist es in der Regel, in einer Portion das Jod genau nach §. 145. I. a. β. mit Palladiumchlorür, in einer zweiten Chlor 262

*) Compt. rend. 44. 352. — Journ. f. prakt. Chem. 72. 266.

und Jod mit Silberlösung zu fällen und das Chlor aus der Differenz zu berechnen. Hat man salpetersaure Palladiumlösung nicht vorräthig, und müssen Chlor und Jod in einer Portion bestimmt werden, so kann man auch eine gemessene Menge Palladiumchlorürlösung zusetzen, in einer zweiten gleichgrossen den Chlorgehalt derselben bestimmen und diesen später in Abzug bringen. — Die Resultate dieser Trennung sind genau In Flüssigkeiten, welche sehr viel alkalische Chlormetalle und wenig Jodalkalimetall enthalten (wie solche besonders oft vorkommen), concentrirt man das Jodmetall, indem man die Flüssigkeit unter Zusatz von kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft, den Rückstand mit heissem Alkohol auszieht, die Lösung unter Zusatz von einem Tropfen Natronlauge verdunstet und den Rückstand mit Wasser aufnimmt.

b. Man verfährt genau wie bei der indirecten Bestimmung des 263
Broms neben Chlor (255), wobei mit ganz besonderer Sorgfalt darauf zu achten, dass so wenig als irgend möglich von dem Chlor-Jodsilber-Niederschlage am Filter haften bleibt, denn das Jodsilber löst sich, wie bekannt, in Ammon nur in sehr geringer Menge. Etwa am Filter hängen gebliebene Theilchen von Jodsilber lassen sich dadurch gewinnen, dass man das Filter einäschert, und den Rückstand mit ein paar Tropfen Salpetersäure und einem Tropfen Jodwasserstoffsäure verdampft. Die Gewichtsabnahme des Silberniederschlages beim Schmelzen in Chlorgas, multiplicirt mit 2,569, gibt die Menge des durch Chlor zersetzten Jodsilbers an. Auch die in (259) und (260) angegebenen Methoden lassen sich anwenden. — Diese Methoden liefern bei Bestimmung des Jods neben Chlor noch genauere Resultate als bei Brom und Chlor, weil die Differenz der Aequivalente bei Jod und Chlor weit grösser ist als bei Brom und Chlor. — In Betreff etwa vorzunehmender Concentration des Jodmetalls vergl. (262).

c. Man setzt das Jod durch salpetrige Säure in Freiheit, nimmt 264
es mit Schwefelkohlenstoff auf und bestimmt es in dem ausgewaschenen Schwefelkohlenstoff mit unterschwefligsaurem Natron (S. 482. β.).

Das Chlor bestimmt man bei diesem Verfahren entweder in der vom jodhaltigen Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit, oder aber mit grösserer Genauigkeit, indem man in einer besonderen Portion Chlor + Jod mit Silber bestimmt und das dem gefundenen Jod entsprechende Jodsilber von dem Chlor — Jodsilber abzieht. — Gute und bewährte Methode.

Ist die Jodmenge gering, so kann auch folgendes Verfahren der Jodbestimmung mit gutem Erfolg angewandt werden:

Man fügt zu dem in einem Stöpselglase enthaltenen, mit Wasser vollkommen ausgewaschenen und mit reinem Wasser überschichteten Schwefelkohlenstoff tropfenweise und unter Umschütteln verdünntes (nicht titrirtes) Chlorwasser, bis eben die Färbung verschwunden und somit

alles Jod in JCl_5 verwandelt ist. Man trennt die Lösung von dem Schwefelkohlenstoff, fügt Jodkaliumlösung in genügendem Ueberschuss zu und bestimmt das frei werdende Jod nach §. 146. — 6 Thle. des so gefundenen entsprechen 1 Thl. ursprünglich vorhandenen Jods. — Will man das Abgiessen vom Schwefelkohlenstoff und das Auswaschen desselben vermeiden, so bringe man die mit Chlorwasser bis zur Entfärbung versetzte Flüssigkeit in einen nicht zu weiten Messcylinder, notire das Volumen der Lösung des Fünffach-Chlorjods (nach Abzug des Schwefelkohlenstoffs) und operire alsdann mit einem mit der Pipette herausgenommenen Theile nach Angabe.

Anstatt des Schwefelkohlenstoffs wendet Moride*) Benzol, Roger**) Chloroform an, und anstatt der salpetrigen Säure benutzt der Letztere zum Freimachen des Jods die hierzu von Liebig früher vorgeschlagene Jodsäure, welche in verdünnter Lösung zu der mit Schwefelsäure angesäuerten verdünnten Flüssigkeit gesetzt wird. Dass alsdann nur $^5/_6$ des gefundenen Jods dem vorhanden gewesenen Jodwasserstoff angehören, ergibt sich aus der Gleichung $5HJ + JO_5 = 5HO + J_6$.

d. Man bestimmt in einer Portion Chlor und Jod nach §. 141. I. b. α., in einer zweiten das Jod allein nach §. 145, I. b. γ. δ. oder ε. Das Chlor ergibt sich aus der Differenz. 265

Das Verfahren §. 145. I. b. δ. (nach Pisani) ist sehr rasch ausführbar und gibt bei Anwesenheit von wenig Chlormetall noch annähernd richtige, bei Gegenwart von viel Chlormetall aber ganz unrichtige Resultate, vergl. S. 485, — das Verfahren §. 145. I. b. γ (nach Reinige) kann nicht angewendet werden, wenn die Lösung organische oder andere übermangansaures Kali reducirende Stoffe enthält, — das Verfahren §. 145. I, b. ε. ist unanwendbar, wenn die Flüssigkeit chlorsaure, salpetrigsaure oder salpetersaure Salze enthält.

e. Zu technischen Zwecken eignet sich auch folgende Methode, welche von Wallace und Lamont***) zur Bestimmung des Jodgehaltes im Kelp empfohlen worden ist. Die Kelplauge wird mit Salpetersäure fast neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand in einer Platinschale bis zur Oxydation aller Schwefelverbindungen geschmolzen. Man behandelt mit Wasser, filtrirt, setzt salpetersaures Silberoxyd zu, bis der Niederschlag vollkommen weiss erscheint, wäscht denselben aus, digerirt ihn mit starkem wässerigem Ammoniak und wägt das ungelöst bleibende Jodsilber. Dem Gewichte desselben wird schliesslich die Menge zugerechnet, welche in die Ammoniaklösung übergeht; sie beträgt $^1/_{2493}$ des angewandten wässerigen Ammoniaks von 0,89 specif. Gewicht. 266

Vergleiche endlich auch (268, 271 und 272).

*) Compt. rend. 35. 789. — Journ. f. prakt. Chem. 58. 317.

**) Journ. de Pharm. 37. 410.

***) Chem. Gaz. 1859. 137.

3. **Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff von einander.**

a. Man bestimmt in einer Portion durch Fällen mit Silberlösung alle drei zusammen (§. 141. I. a. oder b. α.), eine zweite fällt man zum Behufe der Jodbestimmung mit Chlorpalladium in möglichst geringem Ueberschuss (§. 145, I. a. β.). Die davon abfiltrirte Flüssigkeit befreit man erst durch Schwefelwasserstoff von Palladium, dann durch schwefelsaures Eisenoxyd von Schwefelwasserstoff, fällt Chlor + Brom gemeinschaftlich, ganz oder fractionirt, durch Silberlösung und bestimmt das Brom nach (255). 267

Bei grossen Chlor- und kleinen Brommengen kann man das Jod auch durch salpetersaures Palladiumoxydul fällen (denn in dem Falle kann man sicher sein, dass kein Palladiumbromür mit niederfällt) und mit dem Filtrate verfahren wie in a.

Diese Methoden liefern genaue Resultate, lassen sich aber nur anwenden, wenn die Menge des anwesenden Jodmetalls schon etwas bedeutender ist.

b. Man versetzt die neutrale, verdünnte, kalte Lösung, welche Jodalkalimetall neben Chloralkalimetall oder Bromalkalimetall oder neben beiden enthält, mit einer gesättigten, neutralen Lösung von salpetersaurem Thalliumoxydul unter starkem Umrühren, bis eben ein nur vorübergehend auftretender Niederschlag, bei wiederholter Prüfung, nicht wie der erste bleibende Niederschlag gelb, sondern weiss erscheint. Die Thalliumlösung lässt man am besten aus einer Bürette ausfliessen, um sie tropfenweise zufügen zu können. Sollte der weisse Niederschlag von Thalliumchlorür oder Thalliumbromür beim Umrühren nicht sogleich verschwinden, so setzt man noch Wasser zu, aber keine unnöthig grosse Menge, da sonst etwas Thalliumjodür gelöst würde. 268

Nachdem man 8 bis 12 Stunden an einem kalten Ort stehen gelassen hat, giesst man die das Chlor- und Brommetall enthaltende Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter ab, wäscht das Filter etwas aus, um später nicht zu viel Wasser durch den Niederschlag gehen zu lassen, spritzt darauf den gelben Niederschlag von Thalliumjodür auf das Filter, wäscht denselben mit möglichst geringer Wassermenge aus, trocknet bei 100° und wägt. Im Filtrate wird das Chlor oder Brom durch Silberlösung gefällt. Ist Chlor und Brom zugegen, so ist das Chlor-Bromsilber nach (255) zu behandeln. — Resultate ganz befriedigend (Hübner und Spezia*) und (Hübner und Frerichs**).

c. Man entfernt das Jod aus der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform wie in (264). In der vom Jod enthaltenden Schwe- 269

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 397.
**) Daselbst 11. 400.

felkohlenstoff getrennten Flüssigkeit bestimmt man Chlor und Brom nach (255), in jenem aber das Jod nach (S. 482. β.). Diese Methode empfiehlt sich namentlich zur Abscheidung kleiner Jodmengen und ergänzt also in dieser Beziehung die in (267) angeführte aufs Beste.

d. Man bestimmt in einer Portion das Chlor, Jod und Brom zu- 270
sammen, indem man eine bekannte Menge titrirter Silberlösung in geringem Ueberschuss zusetzt und nach dem Abfiltriren den kleinen Ueberschuss mit Jodstärke bestimmt (S. 309). Den Niederschlag wägt man, vergl. (263). Man kennt jetzt die Summe des Chlor-Brom-Jodsilbers und das darin enthaltene Silber.

Man ermittelt in einer anderen Portion das Jod wie in (269), berechnet die demselben äquivalente Menge Jodsilber und Silber, zieht ersteres von dem Jod-Brom-Chlorsilber, letzteres von der darin enthaltenen bekannten Silbermenge ab und erfährt so die Summe des Chlor- und Bromsilbers einerseits, die darin enthaltene Silbermenge andererseits, d. h. die zur Berechnung des Chlors und Broms nöthigen Anhaltspunkte (258).

e. Auf die Thatsache, dass frisch gefälltes Chlorsilber durch Brom- 271
kaliumlösung in Bromsilber und frisch gefälltes Brom- und Chlorsilber durch Jodkaliumlösung in Jodsilber umgewandelt werden, gründete F. Field*) das folgende Verfahren zur Bestimmung der drei in einer Lösung vorhandenen, an Metalle gebundenen Halogene. Man bringt drei abgewogene gleiche Theile der Substanz in drei Stöpselflaschen, fügt ungefähr 30 CC. Wasser und überschüssige Silberlösung zu, schüttelt heftig und wäscht die Niederschläge I., II. und III. mit heissem Wasser vollkommen aus. I. wird alsdann getrocknet und gewogen, das Gewicht stellt die Summe des Chlor-, Brom-, Jodsilbers dar. — II. wird mit Bromkalium- und III. mit Jodkalium-Lösung 10 Stunden lang digerirt, wobei zu beachten, dass die Lösungen verdünnt, nicht in zu grossem Ueberschuss und ohne Erwärmen angewandt werden, weil sie sonst merkliche Theile der Silbersalze lösen. Nachdem II. ausgewaschen, geglüht und gewogen, stellt es ein Gemenge von Bromsilber und Jodsilber dar, III. endlich ist reines Jodsiber. Die Berechnung ist folgende:

α. Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Broms und Chlors (= 44,49) verhält sich zum Aequivalent des Chlorsilbers (= 143,39) wie die Differenz zwischen den Gewichten von I. und II. zu dem in I. enthaltenen Chlorsilber.

β. Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Jods und Broms (= 46,90) verhält sich zum Aequivalent des Bromsilbers (= 187,88) wie die Differenz zwischen II. und III. zum Gehalt an Bromsilber in II. Zieht

*) Quart. Journ. of the Chem. Soc. 10. Nro. 39. 234. — Journ. f. prakt. Chem. 73. 404, — ferner Chem. News. II, 325.

man nun das gefundene Bromsilber ab vom Gewicht des Niederschlags II., so erhält man den Gehalt an Jodsilber.

γ. Subtrahirt man endlich das in α. gefundene Chlorsilber sammt dem in β. gefundenen Jodsilber von dem Niederschlage I., so erhält man das Gewicht des Bromsilbers. Die Methode ist in theoretischer Hinsicht von Interesse. Field erhielt ziemlich befriedigende Resultate.

Das Verfahren ist später von O. Huschke*) und von M. Siewert**) eingehend geprüft worden. Ersterer wandte die Bromkaliumlösung in der Stärke 1 : 48, die Jodkaliumlösung in der Stärke 1 : 34 an und digerirte bei mässig überschüssiger Lösung eine Stunde lang. Er erhielt 5,248 und 5,206 Gran Jod anstatt 5,287, — 3,313 und 3,349 Gran Brom statt 3,333 und 1,477 und 1,496 Gran Chlor statt 1,503.

Siewert arbeitete mit kalten und heissen Lösungen und kam zu wenig befriedigenden Resultaten, namentlich ist nach seinen Erfahrungen die Ueberführung des Chlorsilbers in Bromsilber mangelhaft, ferner wird beim Kochen von Bromsilber mit Chlornatriumlösung Chlorsilber gebildet. Gut und vollständig gelang Siewert dagegen die Umwandlung von Chlor- und Bromsilber in Jodsilber.

Die Methode von Field kann daher höchstens dann angewandt werden, wenn relativ grosse Mengen aller drei Halogene zugegen sind und wenn ganz annähernde Resultate genügen. Dieselbe bei Mineralwasseranalysen (wie es z. B. von J. Mitteregger***) unter Anwendung von nur je 500 Grm. Wasser geschehen ist) oder überhaupt dann anzuwenden, wenn ganz kleine Gehalte von Jod- und Brommetallen neben grossen Gehalten von Chlormetallen bestimmt werden sollen, ist absolut unstatthaft.

f. In Betreff der Methode von H. Hager, welche darauf beruht, 272
dass frisch gefälltes Chlorsilber in einer siedenden Lösung von Ammonsesquicarbonat löslich ist, während Bromsilber darin nur spurenweise und Jodsilber fast nicht löslich ist, und bei welcher Brom- und Jodsilber durch Ammon getrennt wird, verweise ich auf die Quelle†). Die Methode kann nur angewandt werden, wenn annähernde Resultate genügen. — Auch in Betreff der Methode von Sonstadt††) (bei welcher das Jod als jodsaurer Baryt ausgefällt wird) muss ich vorläufig auf die Quelle verweisen.

4. Analyse chlorhaltigen Jods.

a. Man löst eine gewogene Menge des getrockneten Jods in kalter 273
schwefliger Säure, fällt mit Silberlösung, digerirt die Fällung zur Ent-

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 434.

**) Zeitschr. f. die gesammt. Naturwiss. 1868. Nr. 1. — Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 469.

***) Chem. Analyse des Radeiner Sauerbrunnens von Dr. Jos. Mitteregger, Wien 1872 bei W. Braumüller S. 5.

†) Pharm. Centralbl. 12. 42, — Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 341.

††) Chem. News 26. 173, — Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 91.

fernung des möglicher Weise mit niedergeschlagenen schwefligsauren Silberoxyds mit Salpetersäure und bestimmt alsdann das Gewicht des Silberniederschlages. Die Berechnung des Jods und Chlors geschieht nach folgenden Formeln, worin A die angewandte Jodmenge, x das darin enthaltene Jod, y das darin enthaltene Chlor und B das gefundene Chlor-Jodsilber:

$$x + y = A \text{ und}$$

$$\frac{Ag + J}{J} x + \frac{Ag + Cl}{Cl} y = B.$$

Da aber

$$\frac{Ag + J}{J} = 1{,}8508$$

und

$$\frac{Ag + Cl}{Cl} = 4{,}0437,$$

so erhält man

$$y = \frac{B - 1{,}851\ A}{2{,}1929}.$$

b. Befindet sich freies Chlor und freies Jod in Lösung, so bestimmt man in einer Portion, nach Erwärmen mit schwefliger Säure, das Jod als Jodpalladium (§. 145. I. a. β.), eine zweite behandelt man nach §. 146. Zieht man von dem scheinbaren Jodgehalte, den die letzte Bestimmung ergab, den aus dem Palladium berechneten wirklichen ab, so erhält man als Differenz die dem vorhandenen Chlor äquivalente Menge Jod. 274

5. Analyse chlorhaltigen Broms.

a. Man verfährt genau wie in (273). Das Brom ist in einem Glaskügelchen abzuwägen. Ist A gleich dem geprüften Brom, B gleich dem Brom-Chlorsilber, x gleich dem in A enthaltenen Brom und y gleich dem darin enthaltenen Chlor, so erhält man folgende Gleichungen zur Berechnung: 275

$$x + y = A$$

und

$$y = \frac{B - 2{,}34997\ A}{1{,}69374}.$$

b. Man bringt das abgewogene wasserfreie Brom mit überschüssiger Jodkaliumlösung zusammen und bestimmt nach §. 146 das abgeschiedene Jod. 276

Aus diesen Daten findet man durch folgende Gleichungen die Mengen des Broms und Chlors.

A sei das abgewogene Brom, j das gefundene Jod, y das in A enthaltene Chlor, x das darin enthaltene Brom:

$$x + y = A$$

$$y = \frac{j - 1{,}5866\ A}{1{,}9907}.$$

Bunsen, von welchem die in 4. und 5. angegebenen Methoden herrühren, hat ihre Genauigkeit durch Belege erwiesen*).

6. Cyanwasserstoff von Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff.

a. Man fällt die gemeinschaftliche Lösung mit Silbersolution, sammelt den Niederschlag behufs der Gewichtsbestimmung auf einem gewogenen Filter und trocknet ihn so lange im Wasserbade, bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt; alsdann bestimmt man die Quantität des darin enthaltenen Cyans nach der Methode der Elementaranalyse organischer Körper. Berechnet man nun das Cyan auf Cyansilber und zieht dies von der Summe der Silbersalze ab, so ergibt sich das Chlor-, Brom- oder Jodsilber aus der Differenz. 277

b. Man fällt mit Silberlösung wie in (277), trocknet bei 100° C., wägt, erhitzt den Silberniederschlag oder einen aliquoten Theil desselben im Porzellantiegel unter vorsichtigem Hin- und Herbewegen bis zum vollständigen Schmelzen, reducirt denselben dann nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure durch Zink, filtrirt die Lösung vom metallischen Silber und Paracyansilber ab und bestimmt darin das Chlor, Jod oder Brom nach gewöhnlicher Art durch Silberlösung. Die Differenz der Silberniederschläge ist gleich dem Cyansilber. Neubauer und Kerner**) erhielten in dieser Weise sehr genaue Resultate. 278

c. Man fällt mit Silberlösung wie in (277), wägt und erhitzt den Silberniederschlag oder einen aliquoten Theil desselben mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° C. mehrere Stunden hindurch, oder auf 150° C. etwa eine Stunde lang. Das Cyansilber wird hierbei vollständig zersetzt, während Chlor-, Brom- oder Jodsilber unzersetzt bleiben. Filtrirt man daher den Inhalt der Röhre ab, wäscht den ungelöst gebliebenen Silberniederschlag aus und wägt ihn, so erfährt man aus der Differenz das Cyansilber (K. Kraut***). 279

d. Man fällt eine Portion mit Silberlösung und bestimmt den Niederschlag im Ganzen, in einer zweiten ermittelt man das Cyan volumetrisch (§. 147. I. b. oder c.). 280

7. Ferro- oder Ferridcyanwasserstoff von Chlorwasserstoff. 281
Soll etwa Ferrocyan- oder Ferridcyankalium, denen ein Chloralkalimetall beigemischt ist, analysirt werden, so bestimmt man in einer Portion das

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 274. 276.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 344.

***) Zeitschr. f. anal. Chem. 2. 243.

Ferro- oder Ferridcyan nach §. 147. II. g., eine zweite säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit Silberlösung, wäscht den Niederschlag aus, schmelzt ihn mit 4 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter, zieht die Schmelze mit Wasser aus und bestimmt darin das Chlor nach §. 141.

8. Schwefelwasserstoff von Chlorwasserstoff. — Trennt man beide, wie dies früher oft vorgeschlagen wurde, durch ein Metallsalz, so erhält man leicht falsche Resultate, weil sich mit dem Schwefelmetall Chlormetall niederschlagen kann. Man fällt daher beide als Silberverbindungen und bestimmt in einer abgewogenen Menge des bei 100° C. getrockneten und gewogenen Niederschlages den Schwefel, wenn man es — wie dies gewöhnlich der Fall sein wird — nicht vorzieht, in einer Portion der Lösung den Schwefelwasserstoff nach §. 148. I, a, b. oder c., in einer anderen Schwefel + Chlor in Form der Silberverbindungen zu bestimmen. Wendet man zum Behufe der Schwefelwasserstoffbestimmung eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd an, so kann man nach Abfiltriren des Schwefelsilbers das Chlor direct als Chlorsilber bestimmen, indem man Salpetersäure und wenn erforderlich noch neutrale Silberlösung zusetzt. In dem Falle ist sorgfältig darauf zu achten, ob das gefällte Schwefelsilber rein ist, sollte es kohlensauren Kalk enthalten, der, wenn Kalksalze zugegen sind, leicht in geringer Menge mit niederfallen kann, so lässt sich derselbe dem Niederschlage durch schwache Essigsäure entziehen. Das gewogene Schwefelsilber wird zur Controle im Wasserstoffstrome reducirt und das erhaltene Silber gewogen. — Soll Schwefelwasserstoff aus einer sauren Lösung weggeschafft werden, damit in derselben ein Gehalt an Chlor durch Silber direct bestimmbar wird, so setzt man, nach H. Rose, am besten eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu, wodurch nur Schwefel abgeschieden wird, den man, wenn er sich abgesetzt hat, abfiltrirt. 282

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Chlorsäure.

I. Trennung der Säuren der dritten Gruppe von denen der beiden ersten.

§. 170.

a. Enthält eine Flüssigkeit Salpetersäure oder Chlorsäure neben einer anderen freien Säure und ist dieselbe frei von Basen, so kann man in einer Portion die Gesammtmenge freier Säure acidimetrisch (s. specieller Theil), dann in einer zweiten die andere Säure bestimmen, und aus der Differenz die Menge der Salpetersäure oder Chlorsäure berechnen. 283

b. Hat man mit Salzgemengen zu thun, so bestimmt man in einer 284
Portion die Salpetersäure oder Chlorsäure volumetrisch (§. 149. II. d. α. β. oder γ. oder II. e. und §. 150) oder auch, was die Salpetersäure betrifft, nach §. 149. II. a. β., in einer zweiten die andere Säure. Dass hierbei stets überlegt werden muss, ob keine Substanzen zugegen sind, welche die Anwendung der genannten Methoden unsicher machen, bedarf kaum der Erwähnung.

c. Von vielen Chlormetallen, deren entsprechende kohlensaure 285
oder dreibasisch phosphorsaure Salze unlöslich sind, lassen sich chlorsaure und salpetersaure Salze auch auf die Art trennen, dass man die Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem und wohl ausgewaschenem kohlensaurem oder dreibasisch phosphorsaurem Silberoxyd digerirt und kocht. Es setzen sich hierdurch die Chlormetalle in der Art um, dass Chlorsilber und kohlensaures, beziehungsweise phosphorsaures Salz entstehen, welche sich mit dem überschüssigen kohlensauren oder phosphorsauren Silberoxyd abscheiden, während die chlorsauren und salpetersauren Salze gelöst bleiben (H. Rose, Chenevix, Lassaigne*).

d. Hat man ein chlorsaures Alkali neben einem Chlormetall, so 286
kann man auch einen Theil der ungeglühten, sodann einen anderen der vorsichtig geglühten Verbindung in wässeriger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd fällen und aus der Differenz der Chlorsilbermengen die Quantität der Chlorsäure berechnen; oder man bestimmt in einer Portion den Gehalt an Chlor mittelst Silberlösung geradezu, in einer zweiten nach vorhergegangener Reduction der Chlorsäure durch salpetrige Säure oder Eisenoxydulhydrat (§. 150. II. c. und d.).

e. Hat man salpetersaures Natron oder Kali neben salpetrigsaurem 287
oder kohlensaurem, wie dieser Fall bei der Untersuchung der käuflichen salpetrigsauren Alkalien vorliegt, so bestimmt man in einer Portion das kohlensaure Alkali durch Titriren mit Normalsäure nach §. 219 (salpetrigsaures Alkali reagirt nicht alkalisch), in einer zweiten die salpetrige Säure mittelst übermangansauren oder auch chromsauren Kalis (Seite 390) und findet das salpetersaure Alkali aus der Differenz.

Zur Bestimmung der Salpetersäure und salpetrigen Säure lässt sich — wenn nur ein Alkali, d. h. entweder Natron oder Kali zugegen ist — auch eine indirecte Methode anwenden. Man mischt die gewogene Probe innig mit zerriebenem Chlorammonium, erhitzt in einem Porzellantiegel mässig, bis der Ueberschuss des Salmiaks und die Zersetzungsproducte entwichen sind, löst den Rückstand in Wasser und titrirt das bei Anwesenheit von Natronsalzen entstandene Chlornatrium mit Silberlösung (§. 141. I. b. α). Nachdem man die für etwa vorhandenes kohlensaures Natron erforderlichen Correcturen angebracht, d. h. dessen Menge von

*) Journ. de pharmac. 16. 289. — Pharm. Centralbl. 1850. 121.

der genommenen Substanz und die ihm äquivalente Menge Chlornatrium von dem gefundenen Chlornatrium abgezogen hat, ist die Grundlage zur Berechnung gegeben. Berechnet man nämlich aus der übrig gebliebenen Menge Chlornatrium die ihm äquivalente Menge salpetersaures Natron und zieht davon das Gewicht des salpetersauren und salpetrigsauren Natrons zusammen ab, so erhält man eine dem salpetrigsauren Natron entsprechende Differenz, und aus dieser ergibt sich dessen Menge nach dem Ansatze: 16 (d. h. die Differenz zwischen dem Aeq. des NaO, NO_5 und des NaO, NO_3): 69,08 (dem Aeq. des NaO, NO_3) = die gefundene Differenz : x. x ist alsdann die Quantität des salpetrigsauren Natrons in der genommenen Substanz. Zieht man schliesslich das kohlensaure und salpetrigsaure Natron von der genommenen Substanz ab, so ergibt sich die Menge des salpetersauren Natrons. Selbstverständlich ist diese Methode nur anwendbar, wenn andere Substanzen nicht beigemengt sind (vergl. Tichborne*) und meinen Bericht über diese Methode**). Eine ähnliche indirecte Methode lässt sich auch auf das Austreiben der salpetrigen Säure, Salpetersäure (und Kohlensäure) durch Boraxglas gründen, §. 139. II. c. u. §. 149. II. a. β, sowie auf die verschieden oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure und der Salpetersäure auf mit Salzsäure versetzte Eisenvitriollösung (Seite 521), vergleiche C. D. Braun***).

II. Trennung der Säuren der dritten Gruppe von einander.

Eine Methode zur Trennung der Salpetersäure von der Chlorsäure 288
ist bis jetzt nicht bekannt geworden; man wird sich daher betreffendenfalls damit begnügen müssen, in einer Portion beide Säuren zusammen zu bestimmen, was am besten nach der Methode gelingt, welche für Salpetersäure in §. 149. II. d. β. (S. 521), für Chlorsäure §. 150. II. b. (S. 533) beschrieben ist. In einer zweiten Portion bestimmt man alsdann die Chlorsäure, indem man mit überschüssigem kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft, den Rückstand bis zur vollständigen Umwandlung des chlorsauren Salzes in Chlormetall schmelzt und darin schliesslich den Chlorgehalt mit der Vorsicht bestimmt, dass dem Chlorsilber kein schwer lösliches salpetrigsaures Silberoxyd beigemengt bleibt. 1 Aeq. daraus erhaltenes Chlorsilber entspricht, vorausgesetzt dass kein Chlormetall von Anfang an vorhanden war, einem Aequivalent Chlorsäure.

*) Chem. News. 1865. Nr. 304. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 446. ***) Zeitschr. f. anal. Chem. 6. 47.

[library stamp]

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Professor Dr. **P. Bolley's**

Handbuch der chemischen Technologie.

In Verbindung mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet.
Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt von

Dr. K. Birnbaum,

Hofrath und Professor der Chemie am Polytechnicum in Karlsruhe.

Acht Bände, die meisten in mehrere Gruppen zerfallend.
Mit Kupfertafeln und zahlreichen Holzstichen. gr. 8. geh. 1862 — 1883.

Band I.

I. Gruppe: Die chemische Technologie des Wassers. Siehe Neue Folge. Heft 3.

II. Gruppe: Das Beleuchtungswesen. Von Professor Dr. Bolley und Professor G. Wiedemann. Preis 6 ℳ.

III. Gruppe: Die chemische Technologie der Brennstoffe. I. Abthlg. Von Dr. Ferd. Fischer. Liefg. 1. Preis 5 ℳ.

III. Gruppe: — do. — II. Abthlg.: Die Industrie der Steinkohlentheer-Destillation und Ammoniakwasser-Verarbeitung. Von Dr. Georg Lunge. Preis 9 ℳ.

Band II.

I. Gruppe: Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzenberg und Dr. Georg Lunge. Preis 55 ℳ.

II. Gruppe: Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen. Siehe Neue Folge. Heft 1.

Band III.

I. Gruppe: Die Fabrikation des Glases. Siehe Neue Folge. Heft 2.

Band IV.

I. Gruppe: Die Bierbrauerei, Branntweinbrennerei und Liqueurfabrikation. Von Dr. Jul. Fr. Otto. Preis 10 ℳ.

II. Gruppe: Die Essig-, Zucker- und Stärkefabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkezuckers, sowie die Butter- und Käsebereitung. Von Dr. Jul. Fr. Otto. Preis 9 ℳ 50 ₰

III. Gruppe: Der Weinbau und die Weinbereitungskunde sowie die Bereitung des Obstweins und Krauts. Von Dr. Fr. Mohr. Preis 2 ℳ 50 ₰

Band V.

Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern. Die Spinnfasern und die im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden Farbstoffe. Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Von Prof. Dr. Bolley, Prof. Dr. E. Kopp, Dr. Rich. Meyer. Preis 25 ℳ 20 ₰

Band VI.

I. Gruppe: Die chemische Technologie der Baumaterialien und Wohnungseinrichtungen. I. Abthlg.: Chemische Technologie des Holzes als Baumaterial. Von Dr. Adolf Mayer. Preis 3 ℳ 60 ₰

Die trocknenden Oele, ihre Eigenschaften, Zusammensetzung und Veränderungen etc. Von Louis Edgar Andés. Siehe Neue Folge. Heft 4.

II. Gruppe: Die Darstellung der Seifen, Parfümerien und Cosmetica. Von Dr. C. Deite. Preis 3 ℳ.

III. Gruppe: Das Schiesspulver, die Zündhütchen- und Zündwaaren-Fabrikation. I. Abthlg.: Das Schiesspulver, dessen Geschichte, Fabrikation, Eigenschaften und Proben. Von Dr. J. Upmann. Preis 4 ℳ 50 ₰

II. Abthlg.: Explosivkörper und die Feuerwerkerei. Von Dr. E. Meyer. Preis 3 ℳ.

III. Abthlg.: Die Zündwaaren-Fabrikation. Von Wladimir Jettel. Preis 2 M.

IV. Gruppe: I. Abthlg.: Grundzüge der Lederbereitung etc. Von Dr. Chr. Heinzerling. Preis 5 M. 50 ₰

II. Abthlg.: Die Fabrikation der Kautschuk- und Guttaperchawaaren, sowie des Celluloïds und der wasserdichten Gewebe. Von Dr. Chr. Heinzerling. Preis 8 M.

Band VII.

Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel. Liefg. 1—6. Allgemeiner Theil. Specieller Theil der Metallgewinnung, Roheisen und Stabeisen. Stahl, Kupfer, Zink, Cadmium, Zinn, Blei und Silber. Preis 23 M.

Band VIII.

I. Abthlg.: Die Metallverarbeitung. Von Prof. A. Ledebur. Preis 7 M.

II. Abthlg.: Die Verarbeitung der Metalle. Die Erzeugung der Eisen- und Stahlschienen. Von Alphons Petzholdt. Preis 2 M.

Bolley-Birnbaum's Technologie. *Neue Folge.*

1. Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen. Von Dr. Hugo Fleck. Zweite Auflage. Mit 45 Holzstichen. Preis 3 M. 20 ₰
2. Die Glasfabrikation. Von Dr. H. E. Benrath. Mit 201 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 10 M.
3. Die chemische Technologie des Wassers. Von Dr. Ferdinand Fischer. Mit 271 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 11 M. 60 ₰
4. Die trocknenden Oele, ihre Eigenschaften, Zusammensetzung und Veränderungen etc. Von L. E. Andés. Mit 49 Holzstichen. Preis 5 M. 20 ₰

Ausführliches Lehr- und Handbuch

der organischen Chemie.

Von **Dr. Hermann Kolbe,**

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Leipzig.

(Zugleich als dritter, vierter und fünfter Band zu Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie.)

Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage von

Dr. Ernst von Meyer,

Professor an der Universität zu Leipzig.

In drei Bänden. gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 57 M.

Die Theorien der modernen Chemie

von **Albrecht Rau.**

gr. 8. Fein Velinpapier. geh.

I. Heft. **Die Grundlage der modernen Chemie.** Preis 2 M. 40 ₰

II. Heft. **Die Entwickelung der modernen Chemie.** Preis 3 M. 60 ₰

III. Heft. (Schluss.) **Die Entwickelung der modernen Chemie.** Neue Folge. Preis 7 M.

Einleitung in die moderne Chemie.

Nach einer Reihe von Vorträgen gehalten in dem Royal College of Chemistry zu London von

Aug. Wilh. Hofmann,

Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Sechste mit der fünften übereinstimmende Auflage.

Mit 75 in den Text eingedruckten Holzstichen. 8. geh. Preis 5 M.

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Fresenius, Remigius,

Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse oder die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen ; für Anfänger und Geübtere ; in zwei Bä
Bd.: 1

Braunschweig 1875

Chem. 407-1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11314303-5